

THESES

présentées à l'Université de Nancy I
pour l'obtention du titre
d'Ingénieur Docteur
par

Noël MIDOUX
Ingénieur E.N.S.I.C.
Licencié ès-Sciences

Première Thèse

**ETUDE DE LA DISPERSION AXIALE DANS LA PHASE GAZEUSE
DES COLONNES A GARNISSAGE**

**INFLUENCE DE LA DISPERSION DANS LES DEUX PHASES
SUR L'EFFICACITE DU TRANSFERT DE MATIERE**

Deuxième Thèse

**LE POMPAGE PARAMETRIQUE :
NOUVELLE METHODE DE SEPARATION**

SOUTENUES PUBLIQUEMENT LE OCTOBRE 1971, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :

MM.	P.	LE GOFF	Président
	J.	VILLERMAUX	Examineurs
	C.	PROST	
	J.C.	CHARPENTIER	Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551928_0010

THESES

présentées à l'Université de Nancy I
pour l'obtention du titre
d'Ingénieur Docteur
par

Noël MIDOUX
Ingénieur E.N.S.I.C.
Licencié ès-Sciences

Première Thèse

**ETUDE DE LA DISPERSION AXIALE DANS LA PHASE GAZEUSE
DES COLONNES A GARNISSAGE**

**INFLUENCE DE LA DISPERSION DANS LES DEUX PHASES
SUR L'EFFICACITE DU TRANSFERT DE MATIERE**

Deuxième Thèse

**LE POMPAGE PARAMETRIQUE :
NOUVELLE METHODE DE SEPARATION**

SOUTENUES PUBLIQUEMENT LE OCTOBRE 1971, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :

MM.	P.	LE GOFF	Président
	J.	VILLERMAUX	Examineurs
	C.	PROST	
	J.C.	CHARPENTIER	Invité

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur LE GOFF,
en hommage respectueux

A MA FEMME,

A MES PARENTS,

en témoignage d'affection



Le présent travail a été réalisé sous la direction de Monsieur le Professeur LE GOFF au Laboratoire de Génie Chimique de L'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Nous remercions vivement notre Maître de la confiance qu'il nous a accordée et de la formation qu'il nous a fait acquérir. Nous lui devons plus que notre formation de chercheur, une partie de notre formation humaine.

Notre gratitude va également à Monsieur le Professeur VILLERMAUX pour l'intérêt qu'il a porté à certaines parties de notre travail. Nous n'avons jamais sollicité en vain ses conseils éclairés et judicieux.

Nous sommes touchés par la présence dans notre jury de Monsieur PROST, Maître de Conférences à l'I.U.T., et le remercions de l'intérêt qu'il témoigne ainsi à nos travaux.

Que Monsieur CHARPENTIER, Chargé de Recherches au C.N.R.S. qui nous a fait profiter de son expérience en matière de colonnes à garnissage et dont le dynamisme et la bonne humeur ont été d'un précieux secours dans les moments difficiles, trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

J'exprime ma profonde sympathie à mes camarades de travail HOUZELOT, LE BEC, MATRAS et ZOULALIAN avec lesquels nous avons eu des discussions si fructueuses, ainsi qu'à Monsieur FAVIER pour sa bénévole collaboration technique.

Enfin que toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail et en particulier Mesdames et Mesdemoiselles BOUDAILLE, COLIN, GRAND, GUCKER et Messieurs ALMEIDA, GERARDOT, JACOB, LORRAIN, PLAIGNIET, SIOTTE, trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

RETROSPECTIVE DES MODELES DE DISTRIBUTION DE TEMPS DE SEJOUR.

CHAPITRE II

LES METHODES DE MESURE DE LA D.T.S. ET LES RESULTATS DES PRECEDENTS AUTEURS (EN PHASE GAZEUSE).

CHAPITRE III

MONTAGE EXPERIMENTAL

CHAPITRE IV

ETUDE ANALYTIQUE DES MODELES THEORIQUES UTILISES.

CHAPITRE V

OPTIMISATION DES PARAMETRES DES MODELES DE D.T.S.

CHAPITRE VI

RESULTATS EXPERIMENTAUX DE D.T.S.

CHAPITRE VII

DISCUSSION DE LA VALIDITE DES MODELES PROPOSES.

CHAPITRE VIII

INFLUENCE DE LA DISPERSION AXIALE SUR L'EFFICACITE DU TRANSFERT DE MATIERE DANS UNE COLONNE A GARNISSAGE ARROSE OU NOYE.

CONCLUSIONS GENERALES

ANNEXES

INTRODUCTION GENERALE

Les colonnes à garnissage sont fréquemment utilisées industriellement dans l'industrie chimique pour de nombreuses opérations de transfert de matière et plus particulièrement pour les absorptions gaz-liquide avec ou sans réaction chimique. Lors du calcul prévisionnel de telles installations, on estime généralement la hauteur de la colonne en multipliant un Nombre d'Unités de Transfert par une Hauteur d'Unité de Transfert que l'on peut souvent évaluer à partir des données de la littérature.

Les concepts de NUT et HUT ont été introduits par COLBURN [1, 2] qui suppose essentiellement que, pour des conditions géométriques, hydrodynamiques et physico-chimiques données, NUT varie linéairement avec la hauteur de la colonne Z. Les premiers travaux de recherches effectués sur les colonnes à garnissage au laboratoire de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques ont porté sur l'étude de la distribution statique et dynamique de la phase liquide en fonction du plus grand nombre de paramètres possibles avec les travaux de LESPINASSE [3], PROST [4], COLAS [5] et CHARPENTIER [6]. La poursuite de ce programme de recherche, assurée parallèlement par CHARPENTIER [6] et VAN SWAILJ [7], a été influencée par les théories de LEVENSPIEL [8, 9] et DANCKWERTS [10] sur la Distribution des Temps de Séjour (D.T.S.) des fluides en écoulement, qui ne peuvent être, la plupart du temps, considérés comme en écoulement piston, contrairement aux hypothèses de COLBURN. VAN SWAILJ a montré effectivement que l'écart à l'écoulement piston de la phase liquide était notable pour des colonnes arrosées fonctionnant à co ou à contre-courant tandis que CHARPENTIER mettait en parallèle la D.T.S. et la texture du liquide supposé réparti en domaines plus ou moins interconnectés et isotropes de films, de filets et de gouttes.

MIYAUCHI et VERMEULEN [11] et STENERDING et ZUIDERWEG [12] ont montré comment l'introduction de la notion de DTS. pouvait amener à modifier l'ancienne définition de COLBURN du NUT, qui dépendrait de l'état de mélange des fluides en présence.

Les études hydrodynamiques, effectuées jusqu'à présent dans notre laboratoire ont porté sur la détermination des paramètres généraux (chutes de pression, rétention, engorgement), et sur l'étude de la texture du liquide, tant du point de vue statique que du point de vue hydrodynamique. C'est

pourquoi, afin de compléter ces travaux, nous présentons ici une étude de la distribution des temps de séjour dans la phase gazeuse des colonnes à garnissage arrosé fonctionnant à contre courant : technique expérimentale, résultats et influence de la D.T.S. sur le transfert de matière.

Les différents types de modèles utilisés dans la littérature sont présentés au chapitre I.

Le chapitre II présente les méthodes classiques d'obtention de la D.T.S. et les résultats de la littérature sur la dispersion axiale dans la phase gazeuse des colonnes à garnissage arrosé à contre-courant.

Le chapitre III décrit le montage expérimental qui a servi à réaliser la présente étude, tandis que l'analyse des modèles théoriques que nous avons utilisés est effectuée au chapitre IV.

Nous rapportons au chapitre V les méthodes d'optimisation des paramètres des modèles, qui nous ont permis d'obtenir les résultats expérimentaux du chapitre VI, résultats discutés au chapitre VII.

Enfin, le chapitre VIII constitue une application des théories de MIYAUCHI et Coll. [11] et STEMERDING et Coll. [12] à une absorption physique de CO_2 par l'eau, compte tenu de nos résultats expérimentaux de D.T.S. : nous déterminerons ainsi l'influence de la dispersion dans les deux phases sur le rendement de l'extraction.

REFERENCES

- [1] COLBURN A.P., Trans. A.I.Ch.E. 29, 174 (1939)
- [2] COLBURN A.P., Ind. Eng. Chem. 33, 459 (1941)
- [3] LESPINASSE B., Thèse - Université de Nancy (1962)
- [4] PROST C., Thèse - Université de Nancy (1965)
- [5] COLAS J.F., Thèse - Université de Nancy (1966)
- [6] CHARPENTIER J.C., Thèse - Université de Nancy (1968)
- [7] VAN SWAIIJ W., Thèse - Université de Eindhoven (1967)
- [8] LEVENSPIEL O., . BISCHOFF K.B., "Patterns of flow in chemical process Vessels. Advances in Chemical Engineering",
4 acad. Press (London) (1963).
- [9] LEVENSPIEL O., SMITH W.K., Chem. Eng. Sci. 6, 227 (1957)
- [10] DANCKWERTS P.V., Chem. Eng. Sci. 2, 1, (1953)
- [11] MIYAUCHI T. et VERMEULEN T., Ind. Engng. Chem. Fundls 2, 113, (1963)
- [12] STEMERDING S. et ZUIDERWEG F.J., Chem. Engng. 168, CE 156, (1963)

I RETROSPECTIVE DES MODELES DE DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR

INTRODUCTION

I.1. LES MODELES ELEMENTAIRES

- I.1.1. Le modèle Piston-Diffusionnel
- I.1.2. Le modèle des Mélangeurs en Cascade
- I.1.3. Le modèle des cheminements au hasard
- I.1.4. Modèle statistique

I.2. INTRODUCTION DE LA NOTION DE CAPACITE DANS LES MODELES

I.3. LES MODELES GENERAUX

- I.3.1. Modèle général à zones stagnantes
- I.3.2. Modèle à temps de retard

CONCLUSION

I - RETROSPECTIVE DES MODELES DE DISTRIBUTION DE TEMPS DE SEJOUR

La description mathématique de l'écoulement d'un fluide turbulent dans une colonne à garnissage est impossible à réaliser de manière précise. La considération des phénomènes apparents ou réels qui apparaissent comme prépondérants conduisent parfois à l'élaboration de modèles approchés que l'on peut en première approximation diviser en deux groupes généraux : les modèles à paramètres distribués et les modèles à paramètres discrétisés. Les premiers sont dits à "dispersion axiale" et considèrent le fluide comme en écoulement dans un tube continu, tandis que les seconds séparent le volume utile en cellules distinctes et sont dits à "réacteurs agités en série".

Ces deux types élémentaires donnent lieu, par complications successives, à un certain nombre de modèles qui, le plus souvent, peuvent être à la fois envisagés du point de vue déterministe et du point de vue statistique. Nous n'avons envisagé, lors de notre travail, que le premier point de vue.

Nous allons rappeler brièvement les hypothèses qui président à l'élaboration des modèles que l'on rencontre couramment dans la littérature à savoir : le modèle à dispersion axiale Piston Diffusionnel (P.D.), le modèle à cellule des Mélangeurs en Cascades (M.C.), le modèle des cheminements au hasard Random Walk Model (R.W.), ainsi qu'un modèle statistique un peu moins utilisé. Nous rappellerons également comment l'introduction de la notion de capacité a amené certains auteurs à envisager des modèles présentant un certain degré de généralité.

I.1. Les modèles élémentaires

I.1.1. Le modèle Piston Diffusionnel

Lors d'un écoulement monophasé dans une colonne à garnissage, la dispersion résulte de la division des courants de fluides par les grains du garnissage ainsi que des fluctuations de la vitesse le long de la colonne.

Une description phénoménologique globale de ces phénomènes, consiste à superposer à un écoulement d'ensemble moyen de vitesse u une diffusivité apparente. Les paramètres du modèle sont alors D et u et nous sommes

conduits à l'équation différentielle très générale suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \nabla c = \nabla \cdot (\nabla c) + S + \gamma_c \quad (1)$$

Si l'on suppose que la dispersion axiale est le phénomène prépondérant, cette équation se réduit, après projection sur l'axe de la colonne à :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + S + \gamma_c \quad (2)$$

Introduisant les variables réduites suivantes :

$$P = \frac{uZ}{D}, \quad x = \frac{z}{Z}, \quad \theta = t \frac{u}{Z},$$

et négligeant les termes de source S et de réaction chimique γ_c , on retrouve la forme classique :

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} + \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

BISCHOFF et LEVENSPIEL [1] ont résolu cette équation pour un grand nombre de conditions aux limites.

Un certain nombre d'auteurs [2, 3, 4] ont mis en évidence l'équivalence entre le modèle Piston Diffusionnel et le modèle des réacteurs parfaitement agités en cascade.

1. 1. 2. Le modèle des Mélangeurs en Cascade

Ce modèle suppose que l'écoulement à travers le garnissage peut être caractérisé par une série de réacteurs parfaitement agités et identiques. Contrairement au modèle P.D., ce modèle présente une solution unique car il n'y a pas ici multiplicité des conditions aux limites.

Si V est le volume total accessible au fluide, j le nombre total de mélangeurs et Q le débit volumique, le bilan de matière sur le i^e mélangeur fournit la relation :

$$\frac{V}{j} \frac{dc_i}{dt} = Q (c_{i-1} - c_i) \quad (4)$$

Introduisant le temps réduit $\theta = \frac{Qt}{V}$ on obtient :

$$\frac{1}{j} \frac{dc_i}{d\theta} = c_{i-1} - c_i \quad (5)$$

La réponse à une impulsion de Dirac, qui n'est autre que la distribution des temps de séjour (D.T.S.) est alors, après normation des concentrations :

$$E(\theta) = \frac{j^j}{(j-1)!} \theta^{j-1} e^{-j\theta} \quad (6)$$

Le modèle M.C. utilisé par de nombreux auteurs, convient généralement bien en écoulement monophasé, lorsque les interstices entre les grains peuvent être assimilés à de petits réacteurs agités dont les dimensions sont de l'ordre de celles de la particule [5]. Néanmoins on rencontre des écarts à ce modèle pour certaines formes de particules ou certains régimes d'écoulement, écarts que CARBERRY [6] a essayé d'expliquer.

Cet auteur pose par hypothèse que le nombre de réacteurs agités constituant une colonne de hauteur Z est :

$$j_0 = \frac{Z}{\gamma d} \quad (7)$$

où γ est un facteur de proportionnalité entre la hauteur de cellule et la dimension du garnissage. Il suppose en outre que chaque cellule ainsi déterminée n'est pas parfaitement agitée et introduit une efficacité de mélange ξ définie par :

$$\xi = \frac{1}{j_0} \quad (8)$$

Plusieurs équivalences entre les modèles P.D. et M.C. ont été proposées. KRAMERS et ALBERDA [7] par comparaison avec le modèle P.D. doublement illimité (ouvert à la dispersion aux deux bouts) proposent :

$$j - 1 = P/2 \quad (9)$$

LEVENSPIEL [8] par comparaison avec le modèle P.D. fermé aux deux extrémités (écoulement piston à l'entrée et à la sortie) propose :

$$\frac{1}{j} = \frac{2}{P} - \frac{2}{P} [1 - e^{-P}] \quad (10)$$

TRAMBOUZE [9], comparant l'ordonnée des maximums des distributions relatives aux deux modèles trouve :

$$P = \frac{2j(j-1)(4j-1)}{(2j-1)^2} \quad (11)$$

La pluralité de ces résultats montre clairement qu'il n'y a pas identité complète entre les deux modèles, mais que ces modèles fournissent des résultats analogues pour une dispersion relativement faible ($P > 40$ environ).

Dès lors $j \neq \frac{P}{2}$; tenant compte de cette relation dans la définition de ξ (équation 8) il vient :

$$\xi = \frac{Lu / 2b}{L / \gamma d} = \left(\frac{u d}{D} \right) \frac{\gamma}{2} \quad (12)$$

Le critère de Bodenstein $Bo = \frac{u d}{D}$ s'introduit naturellement et si γ est constant pour une colonne donnée, Bo est une mesure directe de l'efficacité de mélange ξ , ou, inversement, Bo peut être calculé si ξ est connu. CARBERRY suggère que la valeur limite de Bo est 2, lorsque les interstices entre grains correspondent à des micro-réacteurs agités, c'est-à-dire $\xi \rightarrow 1$ et $\gamma \rightarrow 1$.

I. 1. 3. Le modèle des cheminements au hasard

L'approche du problème par la méthode des cheminements au hasard a été effectuée par BARON [10], RANZ [11], BERAN [12] et SCHEIDEGGER [13].

Ces auteurs ont considéré que la dispersion était causée par la "division" des filets de fluide entraînant des "sauts de côté" à la rencontre des grains du garnissage.

BARON étudie la dispersion radiale et considère qu'à l'approche d'un grain, l'élément de fluide est dévié de $\pm \beta d$ ($\beta \sim \frac{1}{2}$) ; pour n déflexions et pour une distance longitudinale parcourue Z , $n = \frac{\gamma Z}{d}$ ($\gamma \sim 1$).

La déviation quadratique moyenne est alors :

$$\Delta r^2 = n \beta^2 d^2 \quad (13)$$

Par l'intermédiaire de l'équation d'Einstein de la diffusion on aboutit à :

$$\frac{D_R}{u d} = \frac{\alpha \beta^2}{2} \approx 0,1 \quad (14)$$

PRAUSNITZ [14] , utilisant une longueur approchée de mélange, établit pour les liquides :

$$P \approx \frac{7}{16} \quad (15)$$

Les valeurs des relations (14) et (15) sont bien vérifiées par l'expérience pour les écoulements monophasés de liquide à travers les garnissages et pour des valeurs du nombre de Reynolds assez grandes.

I. 1. 4. Modèle statistique

On divise le temps de séjour d'une molécule à l'intérieur du système considéré en "phases de mobilité" et en "phases de repos". JACQUES et VERMEULEN [14] et CAIRNS et PRAUSNITZ [15] supposent que la durée du mouvement est beaucoup plus faible que la durée du repos (analogie avec l'accélération dans les rétreints du garnissage et la "détente" dans les espaces interstitiels).

La densité de probabilité d'un saut pour un élément de fluide situé à l'instant t à l'abscisse z est :

$$p(z, t) dz dt = e^{-z-t} dz dt \quad (16)$$

Appliquant l'équation (16) à une succession de n mouvements et de n repos, les auteurs proposent la probabilité suivante de présence, d'un corpuscule de traceur, issu d'une perturbation échelon, au temps réduit

$$T = \frac{u^2 t}{D} = P\theta \text{ à l'abscisse réduite } N = \frac{zu}{D} = P$$

$$F_N(T) = \int_0^T \exp(-N-T) I_0(2\sqrt{NT}) dT \quad (17)$$

JACQUES et VERMEULEN [14] proposent la solution approchée de l'équation (17) :

$$F_N(T) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{T} - \sqrt{N} - \frac{1}{8\sqrt{T}} - \frac{1}{8\sqrt{N}} \right) \right] \quad (18)$$

Ce modèle fournit des résultats peu différents de ceux du modèle P.D. puisque dès que $P \geq 10$ N et P diffèrent de moins de 10 %, l'écart étant inférieur à 2 % dès que $P \geq 20$.

I.2. Introduction de la notion de capacité dans les modèles

De nombreuses expériences de D.T.S. effectuées par différents auteurs dans la phase liquide des colonnes à garnissage mettent sérieusement en défaut les modèles P.D. et M.C. Les pics sont déplacés vers la droite par rapport aux prévisions des modèles qui sont incapables, par ailleurs de rendre compte des queues de distribution. CARBERRY et BRETON [16] et DEANS et LAPIDUS [17] attribuent ce phénomène à l'existence de zones stagnantes capacitives dans l'écoulement. Ces constatations ont donné lieu à l'élaboration de nombreux modèles.

TURNER [18, 19] a tout d'abord proposé deux modèles adaptés aux colonnes à garnissage. Dans le premier modèle, il suppose que l'écoulement d'ensemble s'effectue dans des canaux tous d'égales sections et longueurs et échange de la matière par diffusion avec des poches stagnantes transversales de différentes dimensions. Le second modèle considère des canaux de longueurs et sections différentes échangeant de la matière avec les zones stagnantes par diffusion et convection. TURNER suppose que l'écoulement dans les canaux principaux est Piston Diffusionnel et que le Péclet relatif à cet écoulement n'est pas affecté par la présence des poches stagnantes. ARIS [20, 21] a généralisé les modèles de TURNER en introduisant une distribution continue des dimensions des zones stagnantes et a montré que, contrairement aux hypothèses de TURNER, le Péclet de l'écoulement d'ensemble était affecté par la présence de ces zones.

GOTTSCHLICH [22] propose un modèle à film stagnant où un film mince d'épaisseur uniforme recouvre entièrement le garnissage et échange de la matière avec l'écoulement Piston Diffusionnel d'ensemble par diffusion moléculaire, tandis que HOOGENDORN et LIPS [23] font l'hypothèse d'un écoulement d'ensemble Piston échangeant de la matière avec des zones stagnantes parfaitement mélangées.

Parallèlement, DEANS [24], modifie le modèle des Mélangeurs en Cascades en introduisant un échange avec des zones stagnantes parfaitement mélangées, modèle repris ultérieurement par LEVICH, MARKIN et CHISMADZHEV [25] qui l'appliquent plus particulièrement à l'étude des milieux poreux et envisagent un certain nombre de cas particuliers. BUFFHAM et GIBILARO [26] fournissent l'expression de la D.T.S. relative à ce modèle.

Notons enfin que de nombreux auteurs ont élaboré des modèles capacitifs en vue de rendre compte de la D.T.S. d'un fluide en écoulement sur un garnissage poreux [27 - 33], problème auquel nous ne nous intéressons pas ici.

I.3. Les modèles généraux

Les auteurs précités ont élaboré des modèles susceptibles de s'adapter à leur problème particulier, sans grand souci de doter leurs travaux d'un certain degré de généralité. Ce n'est que récemment que certains modèles, susceptibles de représenter à la limite un certain nombre de cas particuliers, ont été publiés. Nous avons relevé deux tels essais qui nous semblent particulièrement représentatifs et que nous exposons brièvement ci-dessous.

I. 3. 1. Modèle général à zones stagnantes

Ce modèle a été proposé par HAYS [34] pour représenter le transport des matériaux solides dans les rivières, mais est très facilement applicable à d'autres systèmes tels que les colonnes à garnissage.

HAYS considère une fraction de la phase en écoulement dynamique piston diffusionnel alors que la fraction complémentaire est stagnante (Fig. 1).

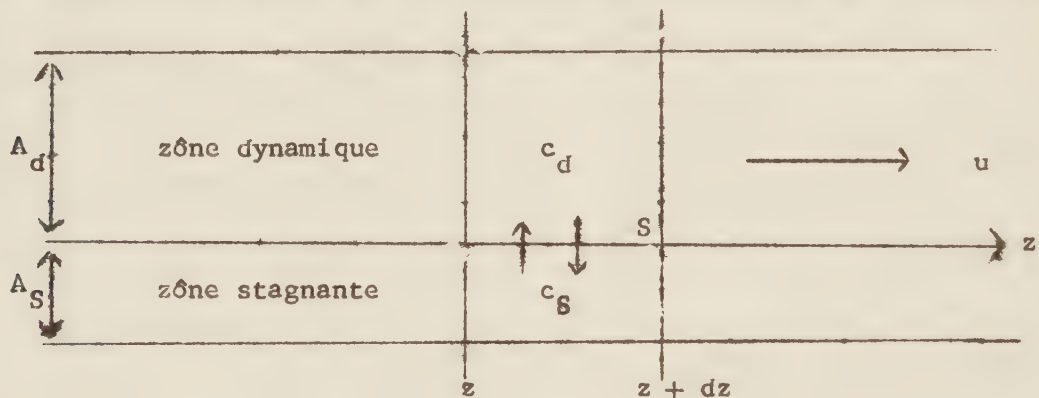


Figure 1

Pour un écoulement de la fraction dynamique monodimensionnel les bilans de matière peuvent s'écrire :

$$\frac{\partial c_d}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_d}{\partial z^2} - u \frac{\partial c_d}{\partial z} + \frac{S}{A_d} \mathcal{M} \quad (19)$$

$$\frac{\partial (c_s A_s)}{\partial t} = - S \mathcal{M} \quad (20)$$

Pour le terme d'échange $\mathcal{M}$, HAYS envisage successivement les cas d'une zone stagnante parfaitement mélangée (boues en suspension partiellement

sédimentées et d'un processus diffusionnel plan, cylindrique ou sphérique (sédiments compacts).

Le tableau 1 fournit pour chacun de ces cas, l'expression de $\frac{\partial c_s}{\partial t}$.
Passant aux transformées de Laplace, le système d'équation (16), (17) peut être mis sous la forme :

$$D \frac{\partial^2 \bar{c}_d}{\partial z^2} - u \frac{\partial \bar{c}_d}{\partial z} = c_d \left[1 + \frac{A_s}{A_d} \Psi \right] \quad (21)$$

Ψ est une fonction qui dépend du processus d'échange envisagé (Tableau 1).

Processus d'échange	$\frac{\partial c_s}{\partial t}$	Ψ
zone stagnante parfaitement mélangée	$\frac{KS}{A_s} (c_d - c_s)$	$\frac{1}{1 + \frac{A_s}{SK} s}$
diffusion latérale	$D_s \frac{\partial^2 c_s}{\partial y^2}$	$\frac{\text{th}(\sqrt{s/D_s} L_s)}{\sqrt{s/D_s} L_s}$
diffusion cylindrique	$D_s \left[\frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \right]$	$\frac{2 I_1(\sqrt{s/D_s} R)}{\sqrt{s/D_s} R I_0(\sqrt{s/D_s} R)}$
diffusion sphérique	$D_s \left[\frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \right]$	$3 \left(\frac{\coth(\sqrt{s/D_s} R)}{\sqrt{s/D_s} R} - \frac{1}{(s/D_s) R^2} \right)$

Tableau 1

Finalement, on constate que le système d'équation (16) et (17) est général en ce sens qu'il laisse à l'utilisateur, le libre choix du processus d'échange, mais la recherche de la fonction de transfert du modèle doit s'effectuer pour chaque processus, c'est-à-dire qu'il n'y a pas une solution générale qui conduit par passage à la limite à un certain nombre de cas particuliers. Néanmoins le terme Ψ étant fixé, le modèle ainsi défini renferme deux cas

particuliers, avec absence de dispersion dans la zone dynamique ou absence de zones stagnantes, soient trois modèles. On peut dès lors dénombrer avec les quatre processus d'échange, neuf modèles différents.

1. 3. 2. Modèle à temps de retard

BUFFHAM et GIBILARO [35] présentent un modèle à paramètres discrétisés, très général, qui suppose qu'un élément de fluide a une certaine probabilité d'être stoppé en tout point de sa trajectoire, l'élément ainsi retardé rejoignant finalement l'écoulement d'ensemble au point d'arrêt.

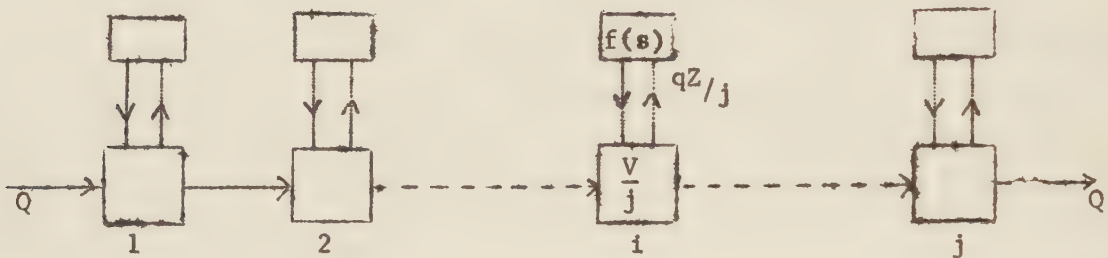


Figure 2

L'écoulement d'ensemble est représenté par une succession de j réacteurs agités en série sur lesquels vient se greffer un échange latéral de débit $\frac{qZ}{j}$, q étant le débit d'échange par unité de longueur de réacteur. La distribution des temps de retard est caractérisée par une fonction de transfert $f(s)$.

Si l'on pose $t_0 = \frac{V}{Q}$ et $\alpha = \frac{q}{Q}$, la fonction de transfert de la i^e cellule est :

$$\frac{\overline{c_i}(s)}{\overline{c_{i-1}}(s)} = \left[1 + \frac{1}{j} \left[t_0 s + \alpha Z - \alpha Z f(s) \right] \right]^{-1} \quad (22)$$

soit pour l'ensemble des j cellules :

$$G(s) = \left[1 + \frac{1}{j} \left[t_0 s + \alpha Z - \alpha Z f(s) \right] \right]^{-j} \quad (23)$$

La forme de la distribution des temps de retard la plus générale que les auteurs aient envisagée est la distribution gamma, soit :

$$f(s) = \left(\frac{t_D s}{m} + 1 \right)^{-m}, \quad m \text{ réel} \geq 0 \quad (24)$$

Une approche entièrement statistique du problème amène les auteurs à proposer la D.T.S. suivante :

$$E(t) = U(t - t_0) e^{-\alpha Z - m(t-t_0)/t_D} \sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{m}{t_D} \right)^{im} \frac{(\alpha Z)^i (t - t_0)^{im-1}}{(i)! \Gamma(im)} \quad (28)$$

tandis que GREENBERG [36] propose la même relation obtenue par inversion directe de $G(s)$.

Enfin BUFFHAM, GIBILARO et RATHOR [37] proposent un modèle à paramètres distribués, analogue au précédent. Les fonctions caractéristiques de ce modèle s'obtiennent à partir de celles du modèle précédent lorsque $j \rightarrow \infty$, c'est-à-dire que l'on suppose que l'écoulement principal est piston.

La D.T.S. de l'équation (22) comporte donc cinq paramètres qui sont respectivement : le nombre de mélangeurs en cascade j , le temps de séjour minimum t_0 ; la probabilité de retard caractérisée par α , le temps moyen de retard t_D et la forme de la distribution des temps de retard (caractérisée par m).

Le lecteur pourra s'assurer que suivant les valeurs données aux paramètres j , α et m on retrouve pratiquement tous les modèles classiques de la littérature.

CONCLUSIONS

Cette revue rapide des modèles de D.T.S. applicables aux colonnes à garnissage met deux faits en évidence :

- les modèles les plus couramment utilisés sont ceux à un seul paramètre car ils sont d'une application pratique aisée.
- les modèles plus souples et plus généraux peuvent posséder quatre et même cinq paramètres.

Nous serons amenés dans la suite de notre travail à adopter un moyen terme, c'est-à-dire un modèle plus complexe que les modèles classiques à un seul paramètre qui ne sont généralement qu'une première approximation de l'écoulement réel et n'ont guère été élaborés que pour des écoulements monophasés où la texture du liquide est essentiellement continue, mais dont le nombre de paramètres est suffisamment restreint pour qu'on puisse les déterminer tous sans faire d'hypothèses à priori sur leur valeur.

NOTATIONS DU CHAPITRE I

- A : Section offerte au fluide (m^2)
 Bo : Critère de Bodenstein
 c : Concentration du traceur (moles/ m^3)
 D : Coefficient de dispersion axial (m^2/sec)
 D_R : Coefficient de dispersion radial (m^2/sec)
 d : Diamètre nominal de particule (m)
 $\mathcal{E}$: Efficacité de mélange
 $E(t), E(\theta)$: Distribution des temps de séjour en temps réel ou en temps réduit
 $f(s)$: Transformée de Laplace de la distribution des temps de retard
 $G(s)$: Fonction de transfert
 I_0 : Fonction de Bessel d'ordre 0
 j : Nombre de mélangeurs en cascade
 j_0 : Nombre de mélangeur en cascade défini par CARBERRY
 m : Paramètre de la distribution des temps de retard
 P : $= \frac{uZ}{D}$, nombre de Péclet
 q : Débit volumique latéral par mètre de colonne ($m^3/m.sec$)
 Q : Débit volumique (m^3/sec)
 s : Paramètre de Laplace
 S : Surface d'échange par mètre de colonne (m^2/m)
 t : Temps (sec)
 t_0 : Temps de passage minimum (sec)
 t_D : Temps de retard moyen (sec)
 u : Vitesse du fluide (m/sec)
 U : Fonction échelon unité de Heaviside
 V : Volume libre offert au fluide
 x : Abscisse axiale réduite

- z : Abscisse axiale (m)
 Z : Longueur de la section de mesure (m)
 α : q/Q (m^{-1})
 Γ : Distribution gamma
 γ : Coefficient de proportionnalité défini par l'équation (7)
 θ : Temps réduit

Indices :

- d : Relatif à la fraction de phase dynamique
 s : Relatif à la fraction de phase stagnante.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] : BISCHOFF K.B. et LEVENSPIEL O., Chem. Eng. Sci. 17, 1962, 245 et 25
- [2] : FENSKE M.R. et Coll, Ind. Eng. Chem. 26, 1934, 1169.
- [3] : FURNAS C.C. et BELLINGER F.M., Trans. A.I.Ch. Engrs, 34, 1938, 251.
- [4] : ELGIN J.C. et WEISS F.B., Ind. Eng. Chem., 31, 1939, 435.
- [5] : ARIS R. et AMUNDSON N.R., A.I.Ch. E. Jl., 3, 1957, 380.
- [6] : CARBERRY J.J., A.I.Ch.E.Jl., 4, 1958, 13 M.
- [7] : KRAMERS H. et ALBERDA G., Chem. Eng. Sci., 2, 1953, 173.
- [8] : LEVENSPIEL O., Chem. Eng. Sci., 17, 1962, 575.
- [9] : TRAMBOUZE P.J., Rev. Instn. Franc. Pétrole Ann. Combust. Liquides,
1957, 1948.
- [10] : BARON T., Chem. Eng. Progr., 48, 1952, 118.
- [11] : RANZ W.E., Chem. Eng. Progr., 48, 1952, 247.
- [12] : BERAN M.J., Chem. Phys., 27, 1957, 270.
- [13] : SCHEIDEGGER A.E., Can. J. Phys., 39, 1961, 1573.
- [14] : JACQUES G.L. et VERMEULEN T., Univ. of Calif. Radiation Laboratory,
UCRL 8029.
- [15] : CAIRNS E.J. et PRAUSNITZ J.M., Chem. Eng. Sci., 12, 1960, 20.
- [16] : CARBERRY J.J. et BRETTON R.H., A.I.Ch.E. Jl., 4, 1958, 367.
- [17] : DEANS H.A. et LAPIDUS L., A. I. Ch. E. Jl., 6, 1960, 656.
- [18] : TURNER G.A., Chem. Eng. Sci., 7, 1958, 156.
- [19] : TURNER G.A., Chem. Eng. Sci., 10, 1959, 14.
- [20] : ARIS R., Chem. Eng. Sci., 10, 1959, 80.
- [21] : ARIS R., Chem. Eng. Sci., 11, 1959, 194.
- [22] : GOTTSCHLICH C.F., A.I.Ch. E. Jl., 9, 1963, 88.
- [23] : HOOGENDORN C.J. et LIPS J., Can Jl. of Chem. Eng., 6, 1965, 125.
- [24] : DEANS H.A., Soc. Petrol. Engrs. Jl., 3, 1963, 49.
- [25] : LEVICH V.G., MARKIN V.S. et CHISMADZHEV Yu. A., Chem. Eng. Sci., 22,
1967, 1357.

- [26] : BUFFHAM B.A. et GIBILARO L.G., Chem. Eng. Sci., 23, 1968, 1399.
- [27] : DEISLER P.F. et WILHELM R.H., Ind & Eng. Chem., 45, 1953, 1219.
- [28] : GLASER M.B. et LITT M., A. I. Ch. E. Jl., 9, 1963, 103.
- [29] : DAYAN J. et LEVENSPIEL O., Chem. Eng. Sci., 23, 1968, 1327.
- [30] : DAYAN J. et LEVENSPIEL O., I. & E.C.Fundls, 4, 1969, 840.
- [31] : GUNN D.J., Chem. Engr. Lond., 1968, 153.
- [32] : GUNN D.J., Trans. Instn. Chem.Engrs, 47, 1969, T 351.
- [33] : GUNN D.J., Chem. Engng Sci., 22, 1967, 1439.
- [34] : HAYS J.R., Ph. D., Vanderbilt University, 1966.
- [35] : BUFFHAM B.A. et GIBILARO L.G., The Chem. Eng. Jl., 1, 1970, 31.
- [36] : GREENBERG D.B., Chem. Eng. Sci., 25, 1970, 1826.
- [37] : BUFFHAM B.A., GIBILARO L.G. et RATHOR M.N., A. I. Ch. E. Jl., 16, 1970, 218.

II LES METHODES DE MESURE DE LA D.T.S. ET LES RESULTATS DES PRECEDENTS AUTEURS (EN PHASE GAZEUSE)

INTRODUCTION

II.1. LES METHODES DE MESURE

II.1.1. Réponse impulsionnelle

II.1.2. Réponse en fréquence

II.1.3. La méthode des deux mesures

II.2. LES RESULTATS DE LA LITTERATURE

CONCLUSION

II - LES METHODES DE MESURE DE LA D.T.S. ET LES RESULTATS DES PRECEDENTS

AUTEURS (EN PHASE GAZEUSE)

Notre but n'est pas de détailler ici les méthodes classiques de détermination de la D.T.S. d'un système bien connues des lecteurs, car un traité complet de la question serait fort volumineux, et nous nous contenterons de quelques rappels de principe.

II. 1. Les méthodes de mesureII. 1. 1. Réponse impulsionnelle

Un système peut être considéré comme déterminé du point de vue D.T.S. lorsque l'on connaît sa réponse à une injection de traceur de forme quelconque mais connu à l'entrée. Le produit de convolution permet alors en principe, d'en déduire la D.T.S. c'est-à-dire la réponse à une impulsion très particulière qui est la fonction δ de Dirac. Ainsi si $E(t)$ est la D.T.S. du système, la réponse $c_2(t)$ à une impulsion quelconque $c_1(t)$ sera :

$$c_2(t) = E(t) * c_1(t) = \int_0^t E(t - \lambda) \cdot c_1(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

Si l'on est capable de générer une impulsion δ de Dirac la réponse normée sera en général la D.T.S. elle-même du système étudié et il suffit dès lors d'identifier la réponse expérimentale à la distribution théorique proposée, soit par points, en comparant par exemple la position d'un maximum, soit en comparant les moments des distributions [1 - 3]. Il est bien entendu nécessaire de disposer d'autant de relations que de paramètres à optimiser, c'est-à-dire que l'optimisation d'un modèle à n paramètres nécessitera le calcul de n relations :

$$\mu_k = \int_0^\infty t^k c(t) dt / \int_0^\infty c(t) dt \quad (2)$$

Dès lors, en principe, le $(n + 1)^e$ moments est fonction des précédents et son calcul permet de vérifier le bien fondé de l'application du modèle proposé.

Or il est bien connu que le calcul des moments d'ordre supérieur ou égal à deux est sujet à une forte incertitude [4, 5] qui s'amplifie d'ailleurs avec l'ordre du moment que l'on considère.

II. 1. 2. Réponse en fréquence

Cette méthode consiste à envoyer à l'entrée du système un signal purement sinusoïdal. Un système linéaire fournit alors généralement une réponse sinusoïdale atténuée et déphasée par rapport au signal d'entrée, ce "gain" et ce déphasage étant liés aux paramètres du modèle mathématique proposé. Cette méthode a été utilisée par de nombreux auteurs, notamment pour l'étude de la dispersion axiale dans les écoulements monophasés [6 - 8]. Il est cependant difficile de générer un bon signal sinusoïdal, et s'il n'est pas purement sinusoïdal, l'analyse mathématique est fortement compliquée [9], supprimant ainsi tous les avantages de la méthode.

II. 1. 3. La méthode des deux mesures

ARIS [10] puis BISCHOFF [11] et BISCHOFF et LEVENSPIEL [12] ont montré qu'il n'était pas nécessaire de disposer d'un signal d'entrée "idéal" ou tout au moins connu, mais que l'on pouvait caractériser un modèle en disposant des réponses en deux points d'une colonne à un signal d'entrée quelconque.

Si injection et prélèvement ont lieu, en particulier, dans les conditions du réacteur infini, ces auteurs montrent que la différence des variances réduites des deux réponses est simplement reliée au Péclet P du modèle P.D. ou au nombre de réacteurs J du modèle M.C. par :

$$\Delta \sigma^2 = \frac{\frac{(\sigma_t^2)_2}{2} - \frac{(\sigma_t^2)_1}{2}}{\bar{t}} = \frac{2}{P} = \frac{1}{J} \quad (3)$$

D'autre part, la fonction de transfert $G(s)$ de la portion de colonne comprise entre les deux prélèvements est de la forme :

$$G(s) = \frac{\int_0^\infty c_2(t) e^{-st} dt / \int_0^\infty c_2(t) dt}{\int_0^\infty c_1(t) e^{-st} dt / \int_0^\infty c_1(t) dt} \quad (4)$$

11.2. Les résultats de la littérature

Il existe à l'heure actuelle peu de résultats sur la phase gazeuse des colonnes à garnissage arrosé. Nous avons résumé dans le tableau 1 les conditions de réalisation des différents travaux se rapportant à notre sujet.

DE MARIA et WHITE [4] montrent que la dispersion croît avec le débit liquide et dépend peu des débits gazeux en dehors des zones d'engorgement. Le nombre de Bodenstein $Bo = F \frac{d}{u}$ dépend de la dimension du garnissage. Ces auteurs corrélaient leurs résultats par la relation suivante :

$$Bo = 2,4 (Re_G)^{-0,20} \cdot 10^{-3} - (0,013 - 0,088 \frac{d}{dc}) Re_L \quad (3)$$

Cette relation fait intervenir le diamètre de la colonne d , bien qu'un seul diamètre ait été utilisé.

SATEL et LEVENSPIEL [13], aboutissent aux mêmes conclusions qualitatives que DE MARIA et WHITE bien qu'il existe parfois un facteur 10 de différence entre les valeurs absolues des Bo . La corrélation générale utilisée pour représenter l'ensemble de leurs résultats est analogue à la relation (5) :

$$Bo = 3,4 (Re_G)^{-0,67} \cdot 10^{-3} - 0,0026 Re_L \quad (6)$$

DUNN et COLL. [14] travaillant sur de gros garnissages industriels observent les mêmes variations de Bo avec L et G et fournissent les corrélations suivantes :

$$\text{Selles de Berl de 1 pouce} : Bo = (3,43 - 1,47 G), 10^{-3} - 0,0194 L \quad (7)$$

$$\text{Anneaux Raschig de 1 pouce} : Bo = (1,77 - 0,754 G), 10^{-3} - 0,0194 L \quad (8)$$

$$\text{Anneaux Raschig de 2 pouces} : Bo = (2,02 - 0,359 G), 10^{-3} - 0,0119 L \quad (9)$$

DE TRAL et VAN MARENEN [15] trouvent une variation de la hauteur d'unité de mélange $HUM = \frac{H}{J}$ en mètre, linéaire avec L et pratiquement indépendante de G :

$$HUM = 0,00306 L + 0,047 \quad (10)$$

VAN SWAALJ [16] ne fournit aucune corrélation, mais ses conclusions qualitatives rejoignent celles des précédents auteurs. Néanmoins il met

Références	Nature du garnissage	Diamètre de grain	Surface spécifique du grain	Surface spécifique de couche	Diamètre de la colonne	Hauteur utile	Porosité	Débits maximums expérimentés (eau - air)		Traceur	Modèle proposé	Méthode expérimentale
De Maria et Coll.	A.R.	6,35	1970	613 620 653	10,2	91,5 122	0,693 0,685 0,666	6,8 6,8 6,8	0,27 0,27 0,27	15 % He + 85 % N ₂	P.D.	11, B
		9,6	1240	423								
		12,7	1050	313								
DUNN et Coll.	A.R.	25,4	627	199	61,0	183	0,682	16	1,5	He	R.W.	11, B
		50,8	315	97			0,690					
		2,4	997	259			0,740					
De WAAL.	A.E.	26,0	743	206	30,5	305	0,723	23	1,2	CH ₄	M.C.	11, B
SATER et Coll.	A.R.	12,7		508	10,2	152		24	0,27	Ar 41	P.D.	1, A
	S.B.			374								
VAN SWAIJ	A.R.	22,0	688	184	20	247	0,733	17,5	0,75	N ₂	P.D. P.E.	1, B

Tableau I

I - Injection impulsion
II - injection échelon

A - Méthode des deux mesures de Aris
B - Mesure effectuée au-dessus du garnissage

en doute la représentativité du modèle P.D. et préconise de préférence l'utilisation d'un modèle capacitif du type "modèle à temps de retard" à paramètres distribués qui suppose la phase dynamique en écoulement piston et un échange avec la fraction stagnante supposée parfaitement agitée.

Nous avons représenté sur la figure II-1 l'ensemble de ces résultats sous la forme de $Bo = \frac{ud}{D}$ en fonction de $Re_L = \frac{Ld}{\eta_L}$.

Nous constatons que cette corrélation généralement utilisée par les auteurs n'est pas satisfaisante dans la mesure où les résultats apparaissent comme très éparés.

CONCLUSIONS

Les résultats de la littérature font en général état de modèles à un paramètre qui sont toujours comparables au modèle P.D. Ces résultats peuvent donc être représentés par un nombre de Bodenstein en fonction des débits de fluide.

D'une manière générale, il semble que la dispersion croisse fortement avec le débit liquide et plus faiblement avec le débit gazeux, l'influence de G étant à la limite négligeable avant les zones de charge.

Certains auteurs précisent néanmoins que les modèles simples à un seul paramètre peuvent s'avérer impropres à représenter la D.T.S du gaz.

Enfin aucune corrélation générale susceptible de représenter l'ensemble de ces résultats sous une forme unique n'a été élaborée. C'est pour quoi nous proposons, dans les chapitres suivants, des résultats obtenus dans des conditions voisines de celles de la littérature et présentons l'ensemble de ces résultats sous forme d'une relation unique qui tient compte de l'encombrement volumique du liquide.

NOTATIONS DU CHAPITRE II

Bo	: $= \frac{Pd}{Z}$, critère de Bodenstein
$c(t)$	: Distributions expérimentales (moles/m ³)
d	: Diamètre nominal de particule (m)
d_c	: Diamètre de colonne (m)
$E(t)$	: Distribution des temps de séjour en temps réel
G	: Débit gazeux (kg/m ² .sec)
$G(s)$	: Fonction de transfert
HUM	: Z/j hauteur de l'unité de mélange (m)
J	: Nombre de mélangeurs en série
L	: Débit liquide (kg/m ² .sec)
P	: Nombre de Péclet
Re	: $= \frac{\rho_{ud}}{\eta}$ nombre de Reynolds
s	: Paramètre de Laplace
t	: Temps (sec)
$\bar{t}$	: Temps moyen (sec)
Z	: Longueur de la section de mesure (m)
η	: Viscosité (dap).
λ	: Variable d'intégration
μ_k	: Moment d'ordre k des distributions en temps réel. Centré sur l'origine (sec ^k).
ρ	: Masse volumique (kg/m ³)
σ_t^2	: Ecart type des distributions expérimentales

Indices

G	: Se rapporte à la phase gazeuse
L	: Se rapporte à la phase liquide
$1, 2$	: Différentient les deux distributions expérimentales de la méthode des deux mesures.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] : ARIS R., Chem. Eng. Sci., 11, 1959, 194.
- [2] : ARIS R. et AMUNDSON N., A.I.Ch. E. Jl., 3, 1957, 280
- [3] : DANCKWERTS P.V., Chem. Eng. Sci., 2, 1953, 1.
- [4] : DE MARIA F. et WHITE R., A.I.Ch. E. Jl., 6, 1960, 473.
- [5] : RUSZKAY R.J., Eng. Sc. D., Columbia University, 1963.
- [6] : DEISLER P.F. et WILHELM R.H., Ind. Eng. Chem., 45, 1953, 1219.
- [7] : KRAMERS H. et ALBERDA G., Chem. Eng. Sci., 2, 1953, 173.
- [8] : Mc HENRY K.W., Jr et WILHELM R.H., A.I.Ch. E. Jl., 3, 1957, 83.
- [9] : EBACH E.A., Ph. D., University of Michigan, 1957.
- [10] : ARIS R., Chem. Eng. Sci., 9, 1959, 266.
- [11] : BISCHOFF K.B., Chem. Eng. Sci. 12, 1960, 69.
- [12] : BISCHOFF K.B. et LEVENSPIEL O., Chem. Eng. Sci., 17, 1962, 245 et 257.
- [13] : SATER V.E. et LEVENSPIEL O., I & E.C. Fundls, 5, 1966, 86.
- [14] : DUNN W.E., VERMEULEN T., WILKE C.R. et WORD, T.T., University of California Radiation Laboratory, UCRL 10 394.
- [15] : DE WAAL, Ir. K.J.A. et VAN MAMEREN A.C., A.I.Ch. E.- I. Chem. E. Symposium Series, 6, 1965 (London)
- [16] : VAN SWAALIJ W., Thèse Univ. de Eindhoven, Pays-Bas, 1967.

III MONTAGE EXPERIMENTAL

INTRODUCTION

III.1. DESCRIPTION DE LA COLONNE A GARNISSAGE

III.2. DESCRIPTION DU DISPOSITIF DE MESURE DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR

III.2.1. Le catharomètre

III.2.2. Le traceur et son injection

III.3. PRINCIPE ET TEST DE LA METHODE EXPERIMENTALE

III.3.1. Principe de la méthode

III.3.2. Test des dispositifs d'injection et de prélèvement

CONCLUSION

III - MONTAGE EXPERIMENTAL

L'objectif de ce travail était la mise au point d'une méthode de mesure de la D.T.S. dans la phase gazeuse des colonnes à garnissage et sa mise en application pratique. Nous insisterons donc dans ce chapitre, plus sur le principe de la détermination de la D.T.S. que sur des détails technologiques inutiles au lecteur.

III.1. Description de la colonne à garnissage

La colonne utilisée est représentée schématiquement sur la figure III.1. Elle est constituée d'éléments en verre Pyrex E.I.V.S. de 10 cm de diamètre et garnie sur une hauteur de 330 cm d'anneaux Raschig en verre Pyrex de 6,4 mm ou 10,3 mm de diamètre nominal, ou de billes de verre de 10 mm de diamètre.

Le liquide utilisé est l'eau de la ville. L'alimentation en liquide de la colonne s'effectue en circuit fermé à l'aide d'une pompe centrifuge alimentée par un bac en charge de 150 l, muni d'un dispositif qui permet de réguler la température du liquide à $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Une batterie de trois rotamètres permet de mesurer les débits. L'introduction du liquide dans la colonne est réalisée au sein même du garnissage par une croix en tube d'acier inoxydable 8/10 mm percée d'orifices calibrés de manière à assurer au mieux la répartition du liquide sur toute la section.

Une pompe à anneau liquide SIHI fournit de l'air saturé en vapeur d'eau sous une température de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Les débits sont mesurés à l'aide d'un compteur volumétrique placé en sortie de colonne.

Les pertes de charge sont mesurées à l'aide de deux chambres annulaires reliées à un manomètre différentiel.

Un dispositif de collection de liquide situé au bas de la colonne permet de mesurer éventuellement la porosité des garnissages et les rétentions liquides.

III.2. Description du dispositif de mesure de la distribution des temps de séjour.

Une étude succincte des différents procédés d'analyse d'un mélange gazeux binaire est reportée en annexe I. Des raisons pratiques nous interdisant l'utilisation des traceurs radioactifs qui résolvent au mieux les problèmes

technologiques mais posent souvent de nombreux problèmes au stade du traitement des résultats expérimentaux, nous avons décidé d'utiliser un catharomètre, c'est-à-dire de mesurer la conductibilité thermique du mélange traceur-air saturé en vapeur d'eau en sortie de colonne.

III. 2. 1. Le catharomètre

La cellule utilisée, dont le schéma est reporté en figure III.2, est une cellule "GOW-MAC" du type semi-diffusionnel (cellule "PRETZEL", modèle 9285) à quatre filaments Au-W. Le temps de réponse indiqué par le constructeur est de l'ordre de 0,5 sec mais avec des débits gazeux de l'ordre de $1 \text{ cm}^3/\text{sec}$ et une intensité de 150 mA dans les filaments, nous avons mesuré un temps de réponse de l'ordre de 0,3 sec. L'alimentation de la cellule est un modèle "GOW-MAC" 40-001.

III. 2. 2. Le traceur et son injection

Afin d'obtenir une bonne sensibilité à la détection et un signal de grande amplitude, nous avons utilisé l'hydrogène comme gaz traceur. Nous avons vérifié que le détecteur était linéaire jusqu'à un pourcentage d'hydrogène dans l'air de l'ordre de 15 %, et que la nature même du gaz (densité et solubilité dans l'eau) n'influe pas sur les résultats expérimentaux en effectuant quelques expériences avec de l'Argon et de l'Hélium, lesquelles se sont avérées absolument comparables à celles effectuées avec l'hydrogène.

Les injections de traceur sont effectuées à partir d'une bouteille de gaz comprimé par l'intermédiaire d'un double mano-détendeur et de deux électrovannes identiques qui débouchent sur deux croix en tube d'acier inoxydable 6/8 mm percées d'orifices calibrés de manière à assurer une répartition aussi uniforme que possible du traceur sur une section droite. Les pressions d'injection de l'ordre de $0,25 \text{ kg/cm}^2$ sont ajustées en fonction de la perte de charge du gaz dans la colonne. Les électrovannes sont commandées par un interrupteur à ressort qui fournit un créneau de courant de l'ordre de 0,3 seconde.

III. 2. 3. Prélèvement de l'échantillon à analyser

L'échantillon gazeux à analyser est prélevé en continu par l'intermédiaire d'un dispositif à six points à symétrie ternaire situé au-dessus de la section d'arrosage (figure III.3). Ces six points de prélèvement sont constitués

par des tubes de cuivre de 1,5/3mm, tous d'égale longueur, terminés par une toile de bronze très fine et raccordés à une chambre centrale reliée au dispositif de mesure proprement dit.

L'appareil destiné à produire la dépression nécessaire au prélèvement est un éjecteur à vapeur "SERGOT" de $\frac{1}{2}$ pouce fonctionnant en trompe à eau. Il s'est avéré nécessaire d'amortir les fluctuations du débit gazeux traversant la cellule de mesure par un assemblage judicieux de capacités en série et en parallèle (figure III.4).

III.3. Principe et test de la méthode expérimentale

III. 3. 1. Principe de la méthode

Le temps de passage de l'échantillon gazeux prélevé aux fins d'analyse pouvant être de l'ordre de grandeur du temps de passage du gaz dans la section de mesure de la colonne (quelques secondes), il est primordial d'utiliser une méthode équivalente à la méthode des deux mesures (Ch. II). Les problèmes posés par le prélèvement d'un échantillon exempt de liquide, qui n'ont pu être résolus de manière satisfaisante, ne nous permettant pas de travailler avec une injection et deux mesures, nous avons travaillé avec deux injections aussi identiques que possibles et une seule mesure (figure 1). Dans les deux cas, les imprécisions sur l'information expérimentale sont du même ordre car l'erreur faite en supposant les deux injections identiques est à priori de la même importance que celle que l'on peut commettre en supposant les deux dispositifs de mesure identiques.

Nous justifions théoriquement en Annexe IV, l'utilisation de ce dispositif qui fournit finalement exactement les mêmes renseignements que la méthode de ARIS, après un traitement judicieux des informations expérimentales.

Pratiquement, nous avons tracé le courant gazeux par des impulsions quelconques d'hydrogène, mais identiques pour les injections haute et basse.

III. 3. 2. Test des dispositifs d'injection et de prélèvement

Nous sommes amenés par la méthode expérimentale à considérer la courbe de réponse correspondant à l'injection la plus proche de la section de mesure comme l'impulsion proprement dite et la courbe de réponse correspondant à l'injection la plus éloignée du système de mesure comme la réponse à cette impulsion.

Nous avons pu vérifier les points suivants :

- un bilan relatif de traceur effectué à partir de la surface de deux courbes expérimentales correspondant aux deux injections montre que les quantités de traceurs injectées aux deux points respectivement, diffèrent généralement de moins de 10 % ; les courbes expérimentales présentant un écart de surface supérieur ont été rejetées.

- les résultats d'expériences successives, c'est-à-dire les valeurs optimisées des paramètres des modèles utilisés, sont comparables à mieux de 5 %.

- la permutation des deux dispositifs d'injection a fourni des résultats comparables.

D'autre part, un prélèvement à six points doit nous permettre de moyenner, dans une certaine mesure, la réponse du système sur la section de la colonne (figure III.2).

Nous avons comparé les résultats obtenus à l'aide de ce dispositif à ceux obtenus avec des dispositifs analogues mais mono et triponctuels. La cohérence des résultats est de l'ordre de quelques pourcents en utilisant les dispositifs hexa et triponctuels et chute à dix pourcents environ pour le prélèvement monoponctuel qui semble offrir une moins bonne reproductibilité.

CONCLUSIONS

Nous avons élaboré un appareil simple qui doit permettre de déterminer les D.T.S. de la phase gazeuse dans les colonnes à garnissage en écoulement diphasé. Nous avons été amenés à remplacer la technique de principe de la méthode des deux mesures de ARIS par un système à deux injections et une analyse et nous allons montrer dans le chapitre suivant que pour les modèles théoriques envisagés ce dispositif est susceptible de fournir les mêmes renseignements que deux réponses à une seule injection.

IV ETUDE ANALYTIQUE DES MODELES THEORIQUES UTILISES

INTRODUCTION

IV.1. APPROCHE CONTINUE : LES MODELES P.D.E., P.D. et P.E.

IV.1.1. Le modèle P.D.E.

IV.1.2. Le modèle P.D.

IV.1.3. Le modèle P.E.

IV.2. APPROCHE DISCONTINUE : LES MODELES M.C.E. et M.C.

IV.2.1. Le modèle M.C.E.

IV.2.2. Les cas particuliers du modèle M.C.E.

IV.3. CALCUL DES MOMENTS DES DISTRIBUTIONS THEORIQUES

IV.3.1. Modèles continus

IV.3.2. Modèles discontinus

IV.4. JUSTIFICATION DE LA METHODE EXPERIMENTALE

IV.4.1. Justification de la méthode des deux injections

IV.4.2. Justification de l'hypothèse du milieu infini pour les injections et la mesure.

CONCLUSION

IV - ETUDE ANALYTIQUE DES MODELES THEORIQUES UTILISES

L'examen du fonctionnement d'une colonne emplie d'un garnissage de petites dimensions montre que des bulles de gaz restent coincées dans le garnissage. Il s'ensuit un effet de capacité dont il convient de rendre compte par un modèle à zones stagnantes qui échange de la matière avec l'écoulement d'ensemble.

Il apparaît que le processus d'échange ne saurait être diffusionnel dans la mesure où une bulle statique est "chassée" de manière aléatoire par une autre bulle provenant de l'écoulement d'ensemble.

Nous avons vu au chapitre I, lors de l'exposition des travaux de BUFFHAM et Coll. que le processus d'échange non diffusionnel le plus général raisonnablement envisageable était une distribution gamma des temps de séjour des bulles de gaz en phase stagnante. Le temps étant normé cette hypothèse conduit à un modèle à quatre paramètres qu'il semble difficile d'optimiser simultanément sans renseignements complémentaires. Nous avons donc remplacé la distribution gamma par une distribution exponentielle, c'est-à-dire que nous considérons une phase stagnante parfaitement mélangée. Cette hypothèse conduit à l'élaboration de deux modèles, suivant que l'on travaille sur un modèle tubulaire continu ou sur un modèle à cellules en cascades : le modèle Piston Diffusionnel Echangeant de la matière avec des zones stagnantes (P.D.E.) et le modèle des Mélangeurs en Cascade Echangeant de la matière avec des zones stagnantes (M.C.E.) qui ne dépendent que de trois paramètres en temps réduit.

Une hypothèse simplificatrice consiste à supposer que la fraction de fluide dynamique est en écoulement piston. Dans ce cas, les deux modèles précédents prennent la forme limite du modèle Piston avec Echange (P.E.).

Si l'on supprime enfin l'effet capacitif, le modèle P.D.E. conduit au modèle Piston Diffusionnel (P.D.) et le modèle M.C.E. au modèle des Mélangeurs en Cascade (M.C.), modèles classiques de la littérature (Chapitre I).

IV. 1. Approche continue : les modèles P.D.E., P.D. et P.E.IV. 1. 1. Le modèle P.D.E.

Ce modèle a déjà été présenté sous des formes diverses par un certain nombre d'auteurs, RUSKAY [1], HOOGENDORN et LIPS [2], HAYS [3], KAFAROV et VYGON [4]. Ces auteurs ne fournissent pas d'expression analytique de la distri-

bution des temps de séjour ; VILLERMAUX et VAN SWAAIJ [5] ont résolu ce problème avec les hypothèses du réacteur semi-illimité.

Nous allons établir la fonction de transfert de ce modèle avec les hypothèses du réacteur illimité et nous en déduirons l'expression analytique de la D.T.S.

Ce modèle suppose qu'une fraction mobile (indice d) de la phase considérée, en écoulement piston diffusionnel, échange de la matière avec la fraction complémentaire (indice S), supposée stagnante et de concentration uniforme (figure IV.1).

Les paramètres sont :

$$\text{la fraction mobile} \quad \varphi = \frac{A_d}{A_d + A_s}$$

$$\text{le critère de Péclet axial de la fraction mobile } P = \frac{uZ}{D}$$

le Nombre d'Unités de Transfert caractérisant l'échange de matière entre la fraction mobile et la fraction stagnante $N = \frac{KSZ}{uA_d}$

$$\text{Si l'on introduit les variables réduites } x = \frac{z}{Z}, \quad \theta = \frac{t}{\tau} = t \frac{u A_d}{(A_d + A_s) Z}$$

$C_d = \frac{c_d}{c_o}, \quad C_s = \frac{c_s}{c_o}$ où $c_o = \frac{n}{(A_d + A_s)Z}$, les équations de ce modèle sont pour la fraction mobile et pour la fraction stagnante :

$$\frac{\partial C_d}{\partial x} + \varphi \frac{\partial C_d}{\partial \theta} + N (C_d - C_s) = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_d}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$(1 - \varphi) \frac{\partial C_s}{\partial \theta} + N (C_s - C_d) = 0 \quad (2)$$

$$\text{avec les conditions initiales : } \theta = 0, \quad C_d = C_s = 0 \quad (3)$$

$$\text{et les conditions aux limites : } x \rightarrow \infty, \quad C_d \text{ et } C_s \rightarrow 0 \quad (4)$$

L'application de la transformation de LAPLACE aux équations (1) et (2) compte tenu des conditions (3) et (4) conduit après élimination de C_s à une équation linéaire du second ordre, qui, intégrée entre $x = 0$ et $x = 1$ fournit la fonction de transfert du modèle P.D.E. :

$$G(s) = \frac{(\overline{C_d})_{x=1}}{(\overline{C_d})_{x=0}} = \exp \left[\frac{P}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\alpha s}{P}} \right) \right] \quad (5)$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{N + \varphi(1 - \varphi)s}{N + (1 - \varphi)s} \quad (6)$$

L'original $E(\theta)$ de cette fonction de transfert s'obtient par des calculs analogues à ceux effectués par VILLERMAUX et VAN SWAAIJ [5] pour un réacteur semi-illimité (Tableau 1, Annexe II).

IV. 1. 2. Le modèle P.D.

L'équation du bilan de matière du modèle P.D. s'obtient à partir de l'équation (1) où l'on fait $N = 0$ et $\theta = \frac{ut}{2}$ ($\varphi = 1$).

On en déduit la fonction de transfert :

$$G(s) = \exp \left[\frac{P}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4s}{P}} \right) \right] \quad (7)$$

Il peut être intéressant dans le cas simple du modèle P.D. de ne pas réduire la variable temps. L'équation (8) prend alors la forme à deux paramètres τ et P [6, 7] :

$$G(s') = \exp \left[\frac{P}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\tau s'}{P}} \right) \right] \quad (8)$$

L'expression de $E(\theta)$ peut se déduire de la D.T.S. du modèle P.D.E. par passage à la limite ($N = 0$, $\varphi = 1$) [5]. (Tableau I).

IV. 1. 3. Le modèle P.E.

Sa fonction de transfert se déduit des équations (1) et (2) lorsque $P \rightarrow \infty$.

On trouve alors [5, 7] :

$$G(s) = \exp(-\alpha s) \quad (9)$$

α restant défini par l'équation (6)

L'expression de $E(\theta)$ peut se déduire de la D.T.S. du modèle P.D.E. par passage à la limite ($P \rightarrow \infty$) [5], (Tableau I)

On trouvera en figure IV.2 les allures de $E(\theta)$ pour les modèles P.D.E. (figures IV.2a et IV.2b) et P.E. (figure IV.3a et IV.3b).

Ces diagrammes, déjà établis par VILLERMAUX et VAN SWAAIJ dans le cas du réacteur semi fermé, mettent en évidence l'influence de chacun des paramètres sur l'allure de la D.T.S.

Modèle	$E(\theta)$
P.D.E.	$\frac{1}{\varphi} \left[\exp\left(-\frac{N}{\varphi} \theta\right) f\left(\frac{\theta}{\varphi}\right) \right.$ $+ N \int_0^\theta \left[\exp\left(-\frac{N(1-2\varphi)x+\varphi\theta}{\varphi(1-\varphi)}\right) \right] \cdot \left[\frac{x}{\varphi(1-\varphi)(\theta-x)} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot I_1 \left[2N \left(\frac{x(\theta-x)}{\varphi(1-\varphi)} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \cdot f\left(\frac{x}{\varphi}\right) \frac{dx}{\varphi}$ $f(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{P}{\pi x^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{P(1-x)^2}{4x} \right]$
P.D.	$\frac{1}{2} \left(\frac{P}{\pi \theta^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{P(1-\theta)^2}{4\theta} \right]$
P.E.	$\left[\exp(-N) \right] \delta(\theta - \varphi)$ $+ \exp \left[-\frac{N(1+\theta-2\varphi)}{1-\varphi} \right] \cdot N [(1-\varphi)(\theta-\varphi)]^{-\frac{1}{2}} \cdot I_1 \left[2N \left(\frac{\theta-\varphi}{1-\varphi} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \cdot U(\theta-\varphi)$

Tableau I

La figure IV.2a représente les D.T.S. du modèle P.D.E. pour N variable, $P = 50$ et $\varphi = 0,5$. Lorsque $N \rightarrow \infty$ la D.T.S. est celle du modèle P.D. La forme est la même pour $N = 0$ mais centrée sur $\theta = \varphi$. Pour les valeurs intermédiaires de N les distributions présentent des queues d'autant plus longues et aplaties que N est plus faible. Sur la figure IV.2b nous avons représenté l'influence sur les D.T.S. du modèle P.D.E. de φ à $P = 50$ et $N = 2$. On constate que les queues de distribution sont d'autant plus importantes que φ est petit. Lorsque φ se rapproche de l'unité, les courbes tendent vers les distributions du modèle P.D.

Les figures IV.3a et IV.3b représentent les D.T.S. du modèle P.E. pour N variable, $\varphi = 0,5$ d'une part et φ variable, $N = 2$ d'autre part. Les courbes comportant une impulsion de Dirac en $\theta = \varphi$ puis une partie continue à la queue plus ou moins longue suivant les valeurs de N ou φ .

Comme le fait remarquer VILLERMAUX [5], les queues de distribution des modèles P.D.E. et P.E., pour N et φ données, sont semblables, et leur forme dépend assez peu de P pour le modèle P.D.E. Les queues de distribution dépendent donc essentiellement du processus d'échange et assez peu de la dispersion axiale.

IV. 2. Approche discontinue : les modèles M.C.E. et M.C.

IV. 2. 1. Le modèle M.C.E.

Ce modèle est un cas particulier du modèle de BUFFHAM et Coll. (§ I.3.2), et de celui de LEVICH et Coll. [8]. VILLERMAUX [9] l'a adapté à la chromatographie linéaire à interaction simple.

Le schéma du modèle est représenté sur la figure IV.4. Les hypothèses présidant au processus d'échange sont les mêmes que pour le modèle P.D.E., mais l'écoulement d'ensemble Piston Diffusionnel est représenté par une succession de j cellules parfaitement agitées.

Les paramètres de ce modèle sont :

la fraction mobile $\chi = \frac{A_d}{A_d + A_s}$

le nombre de cellules en série J

le Nombre d'Unités de Transfert $M = \frac{KSZ}{uA_d}$

Si l'on introduit pour le temps et les concentrations, la même réduction que pour le modèle P.D.E., les équations de ce modèle sont pour la fraction mobile et la fraction stagnante de la i^e cellule :

$$\chi \frac{dC_{d,i}}{d\theta} + M (C_{d,i} - C_{s,i}) = J (C_{d,i-1} - C_{d,i}) \quad (10)$$

$$(1 - \chi) \frac{dC_{s,i}}{d\theta} + M (C_{s,i} - C_{d,i}) = 0 \quad (11)$$

$$\text{avec les conditions initiales : } \theta = 0, C_{d,i} = C_{s,i} = 0 \quad (12)$$

L'application de la transformation de Laplace aux équations (10) et (11) compte tenu des conditions initiales (12) conduit, après élimination de $\bar{C}_{s,i}$, à l'expression de la fonction de transfert de la cellule de rang i :

$$g(s) = \frac{(\bar{C}_{d,i})}{(\bar{C}_{d,i-1})} = \left[1 + \frac{\delta s}{J} \right]^{-1} \quad (13)$$

$$\text{avec } \delta = \frac{M + \chi(1 - \chi)s}{M + (1 - \chi)s} \quad (14)$$

Les J cellules étant indépendantes, la fonction de transfert globale sera :

$$G(s) = \left[1 + \frac{\delta s}{J} \right]^{-J} \quad (15)$$

L'original $E(\theta)$ de (15), obtenue par VILLERMAUX [9], est formellement semblable à celle du modèle P.D.E.

Il suffit pour l'obtenir de substituer χ et M à φ et N . $g(\theta)$ distribution du modèle P.D. doublement infini est remplacée par :

$$g(\theta) = J^J \frac{\exp[-J\theta] \theta^{J-1}}{(J-1)!} \quad (16)$$

qui est la distribution gamma de la cascade de réacteurs agités.

IV. 2. 2. Les cas particuliers du modèle M.C.E.

VILLERMAUX met en évidence les trois cas particuliers suivants :

a) $M = 0$

Les zones stagnantes n'échangent pas avec la fraction dynamique :

$$E(\theta) = \frac{1}{\chi} g\left(\frac{\theta}{\chi}\right) \quad (17)$$

b) $M \rightarrow \infty$

On retrouve la distribution $g(\theta)$ de la cascade de mélangeurs (modèle M.C.)

c) $J \rightarrow \infty$

On retrouve le modèle continu avec écoulement piston ou modèle P.E.

IV. 3. Calcul des moments des distributions théoriques

IV. 3. 1. Modèles continus

Le calcul des moments de la D.T.S. du modèle P.D.E peut s'effectuer à partir de la fonction de transfert $G(s)$ en s'appuyant sur la relation de VAN DER LAAN [10] qui relie le moment d'ordre k centré autour de l'origine à la dérivée par rapport à s d'ordre k de $G(s)$:

$$\mu_k = (-1)^k \left[\frac{\partial^k G}{\partial s^k} \right]_{s=0} = \int_0^\infty \theta^k E(\theta) d\theta \quad (18)$$

Soit :

$$G(s) = 1 - \mu_1 s + \frac{\mu_2}{2!} s^2 + \dots + (-1)^k \frac{\mu_k}{k!} s^k + \dots \quad (19)$$

Les moments centrés autour de la moyenne :

$$\nu_k = \int_0^\infty (\theta - \mu_1)^k E(\theta) d\theta \quad (20)$$

s'en déduisent par :

$$\begin{aligned} \nu_2 &= \mu_2 - \mu_1^2 \\ \nu_3 &= \mu_3 - 3\mu_1\mu_2 + 2\mu_1^3 \\ \nu_4 &= \mu_4 - 4\mu_1\mu_3 + 6\mu_1^2\mu_2 - 3\mu_1^4 \end{aligned} \quad (21)$$

VILLERMAUX [11] a souligné tout l'intérêt que représentent les paramètres $\sigma^2 = v_2$ qui caractérise la "largeur" de la courbe,

$\gamma_1 = \frac{v_3}{v_2^{3/2}}$ qui caractérise son asymétrie et $\gamma_2 = \frac{v_4}{v_2^2} - 3$ qui caractérise la

"cassure" des fins de distribution.

Pour le modèle P.D.E, si l'on pose :

$$G(s) = \exp [h(s)] \quad (22)$$

$$\text{avec } h(s) = \frac{P}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4\alpha s}{P}} \right] \quad (23)$$

il est possible de montrer que le développement de $f(s)$ autour de $s = 0$ est de la forme [Annexe 3] :

$$f(s) = -v_1 s + \frac{v_2}{2!} s^2 - \frac{v_3^2}{3!} s^3 + \frac{v_4 - 3v_2^2}{4!} s^4 + \dots \quad (24)$$

avec d'ailleurs $v_1 = 1$

Compte tenu de l'expression de $f(s)$, nous en déduisons les expressions de v_2 , v_3 et $\gamma_2 v_2^2$ [Annexe III, Tableau II], pour les différents modèles :

Modèle	v_2	v_3	$\gamma_2 v_2^2$
P.D.	$\frac{2}{P}$	$\frac{12}{P^2}$	$\frac{120}{P^3}$
P.E.	$\frac{2(1-\varphi)^2}{N}$	$\frac{6(1-\varphi)^3}{N^2}$	$\frac{24(1-\varphi)^4}{N^3}$
P.D.E.	$\frac{2}{P} + \frac{2(1-\varphi)^2}{N}$	$\frac{12}{P^2} + \frac{12(1-\varphi)^2}{NP} + \frac{6(1-\varphi)^3}{N^2}$	$\frac{120}{P^3} + \frac{144(1-\varphi)^2}{NP^2} + \frac{24(1-\varphi)^3(3-\varphi)}{N^2 P} + \frac{24(1-\varphi)^4}{N^3}$

Tableau II

La troisième colonne du tableau II, qui fournit le produit $\gamma_2 v_2^2$ par soucis de concision, permet d'accéder au paramètre γ_2 .

IV. 3. 2. Modèles discontinus

Compte tenu de l'expression de $G(s)$ fournie par les équations (14) et (15), il est possible d'effectuer un développement en série de la forme de l'équation (19). L'application des relations (2. 1) permet d'en déduire les moments centrés autour de la moyenne pour les modèles MCE et MC. [Annexe III, Tableau III], le cas où $J \rightarrow \infty$ correspondant simplement au modèle F

Modèle	v_2	v_3	$v_2 v_2^2$
M.C.	$\frac{1}{J}$	$\frac{2}{J^2}$	$\frac{6}{J^3}$
M.C.E.	$\frac{1}{J} + \frac{2(1-\chi)^2}{M}$	$\frac{2}{J^2} + \frac{6(1-\chi)^2}{MJ} + \frac{6(1-\chi)^3}{M^2}$	$\frac{6}{J^3} + \frac{24(1-\chi)^2}{MJ^2} + \frac{12(1-\chi)^3(3-\chi)}{M^2 J} + \frac{24(1-\chi)^4}{M^3}$

Tableau III

IV. 3. 3. Comparaison des modèles continus et discontinus

Si l'on compare les tableau II et III on constate que l'identification des moments d'ordre 2 fournit l'équivalence entre les deux séries de modèles pour $\frac{1}{J} = \frac{2}{P} = \lambda$, $\varphi = \chi$ et $N = M$. Néanmoins cette stricte équivalence disparaît pour les moments d'ordre supérieur. Elle restera à peu près vérifiée du point de vue numérique pour des valeurs suffisamment grandes de P (de l'ordre de 40 à 50).

IV. 4. Justification de la méthode expérimentale

IV. 4. 1. Justification de la méthode des deux injections

On trouvera en figure IV.5 les schémas comparatifs de notre méthode expérimentale (figure IV. 5b) et de celle de ARIS (figure IV. 5a). BISCHOFF et LEVENSPIEL [12, 13], ont apporté une amélioration à la méthode primitive de

ARIS en introduisant la fonction de transfert $E(s)$, calculable numériquement à partir des deux distributions expérimentales $c_0(t)$ et $c_1(t)$ correspondant respectivement à la section de mesure la plus proche et la plus éloignée de la section d'injection de traceur. Ces auteurs ont montré que la fonction de transfert de la portion de système située entre les deux mesures est simplement

$$E(s') = \frac{\overline{c_2}}{\overline{c_1}} = \frac{\int_0^{\infty} c_2(t) \exp(-s't) dt / \int_0^{\infty} c_2(t) dt}{\int_0^{\infty} c_1(t) \exp(-s't) dt / \int_0^{\infty} c_1(t) dt} \quad (25)$$

La normation éventuelle de la variable temps t , nécessite la connaissance du temps de passage τ que l'on peut déterminer avec une bonne précision par la différence des moments d'ordre 1, normés par la surface, des distributions expérimentales :

$$(26) \quad \tau = \overline{t_2} - \overline{t_1} = \int_0^{\infty} t c_2(t) dt / \int_0^{\infty} c_2(t) dt - \int_0^{\infty} t c_1(t) dt / \int_0^{\infty} c_1(t) dt$$

Le calcul des valeurs expérimentales des fonctions de transfert pourra alors s'effectuer en temps réduit $\theta = \frac{t}{\tau}$ par :

$$E(s) = \frac{\overline{c_2}}{\overline{c_1}} = \frac{\int_0^{\infty} c_2(\theta) \exp(-s \theta) d\theta}{\int_0^{\infty} c_1(\theta) \exp(-s \theta) d\theta} \quad (27)$$

Nous avons pu montrer (Annexe IV) qu'il est licite d'identifier les fonctions de transfert calculées à partir de la technique décrite ci-dessus et les distributions expérimentales fournies par les deux injections, aux expressions théoriques des fonctions de transfert exposées dans les paragraphes précédents. C'est donc dire, en fait, que la fonction de transfert correspondant à la portion de système située entre les deux injections n'est autre que celle correspondant aux conditions du réacteur doublement infini et ce malgré la section de transition correspondant à la limite entre la zone arrosée du garnissage où se trouve les deux injections et la zone sèche où se trouve la mesure.

La démonstration du point précédent suppose que les injections et la mesure, s'effectuent respectivement en milieu infini.

IV. 4. 2. Justification de l'hypothèse du milieu infini pour les injections et la mesure

BISCHOFF et LEVENSPIEL [13] ont évalué, en fonction de la précision

désirée, les distances à respecter entre la fin et l'entrée du réacteur et les sections d'injection et de mesure, pour pouvoir appliquer à ces dernières les hypothèses du milieu infini.

Nous avons pu contrôler que l'erreur globale commise en supposant détection et injections en milieu infini était au maximum de 2 à 3 %, c'est-à-dire pour les plus fortes dispersions observées.

CONCLUSIONS

Nous avons présenté trois modèles théoriques de D.T.S. applicables aux réacteurs tubulaires, et plus particulièrement aux colonnes à garnissage. L'hypothèse du réacteur illimité aux deux extrémités conduit à l'expression des fonctions de transfert qui permettent, comme nous le verrons au chapitre suivant, une optimisation rapide des paramètres des modèles dans l'espace de Laplace.

Bien que ces modèles aient été présentés à la fois sous leur forme continue et discontinue, nous n'utiliserons guère par la suite que leur forme continue puisque nous avons montré que, sous réserve d'un nombre de Péclet ou de cellules agitées suffisamment grand, ces deux formes conduisent à des conclusions identiques.

Nous avons proposé d'autre part une méthode expérimentale théoriquement équivalente à celle de ARIS, utilisable lorsque la méthode des deux mesures ne peut pas être mise en oeuvre pour des raisons pratiques.

NOTATIONS DU CHAPITRE IV

A_d, A_s	Sections respectives des fractions en écoulement dynamique et statique, m^2 .
$C(\theta) = \frac{c}{c_o}$	Concentration réduite du traceur
$\bar{C}$	Transformée de Laplace des distributions de concentration en variables réduites
$c(t)$	Concentration du traceur dans la phase gazeuse, moles. m^{-3}
$c_o = \frac{n}{V}$	Concentration du traceur supposé réparti dans toute la section de mesure
D	Coefficient de dispersion axiale, $m^2 \cdot sec^{-1}$
$E(\theta)$	Original des fonctions de transfert théoriques
$G(s)$	Fonction de transfert théorique
J	Nombre de mélangeur
K	Coefficient apparent de transfert de matière entre les fractions de phase dynamique et statique, $m \cdot sec^{-1}$.
M, N	Nombre d'unités de transfert de matière, modèle M.C.E et modèle P.D.E.
n	Nombre de moles de traceur injectées
P	Critère de Péclet axial
S	Surface d'échange par unité de longueur entre les fractions dynamique et statique, m .
s	Variable de Laplace en temps réduit.
s'	Variable de Laplace en temps réel, sec^{-1}
t	Temps, sec
$\bar{t}$	Temps moyen des distributions expérimentales, sec.
u	Vitesse du fluide, $m \cdot sec^{-1}$
V	Volume de fluide dans la section de mesure
$x = \frac{z}{Z}$	Abscisse réduite
z	Abscisse axiale, m
Z	Longueur de la section de mesure, m .

Lettres Grecques

α	Défini par l'équation (6)
$\gamma_1 = \frac{\nu_3}{\nu_2^{3/2}}$	"Assymétrie" d'une distribution
$\nu_2 = \frac{\nu_4}{\nu_2^2} - 3$	"Cassure" d'une distribution
δ	Défini par l'équation (14)
$\theta = \frac{t}{\tau}$	Temps réduit
λ	Défini par l'équation (14)
μ_k	Moment d'ordre k centre sur l'origine
ν_k	Moment d'ordre k centre sur la moyenne
φ, χ	Fractions de fluide en écoulement dynamique, modèles P.D.E. et M.C.E.
σ^2	Ecart type d'une distribution
τ	Temps de passage du fluide dans la section de mesure

Indices

1	Relatif à l'injection la plus proche de la mesure
2	Relatif à l'injection la plus éloignée de la mesure
d	Relatif à la fraction de fluide dynamique
i	Rang d'un réacteur agité
s	Relatif à la fraction de fluide statique

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] RUSZKAY R.J., Eng. Sc. D., Université de Columbia, 1963.
- [2] HOOGENDORN C.J. et LIPS J., Can. Jl. Chem. Eng., 6, 1965, 125.
- [3] HAYS J. Ph. D., Université Vanderbilt, 1966.
- [4] KAFAROV V.V., VYGON V.G. et GORDEEV L.S., Int. Chem. Engng., 8, 1968, 415.
- [5] VILLERMAUX J. et VAN SWAAIJ W.P.M., Chem. Eng. Sci., 24, 1969, 1097.
- [6] OSTERGAARD K. et MICHELSEN M.L., Can. Jl. Chem. Eng., 47, 1969, 107.
- [7] MIDOUX N. et CHARPENTIER J.C., Chem. Eng. Jl., 1, 1970, 163.
- [8] LEVICH V.G., MARTINI V.S. et CHISMADZHEV YU, Chem. Eng. Sci., 22, 1968, 1357.
- [9] VILLERMAUX J., Communication personnelle.
- [10] VAN DER LAAN E.T., Chem. Eng. Sci., 7, 1958, 187.
- [11] VILLERMAUX J., V^e Symposium International sur les méthodes de séparation chromatographie sur colonne, Octobre 1969.
- [12] BISCHOFF K.B., Chem. Eng. Sci., 12, 1960, 69.
- [13] BISCHOFF K.B. et LEVENSPIEL O., Chem. Eng. Sci., 17, 1962, 245.

V OPTIMISATION DES PARAMETRES DES MODELES DE D.T.S.

INTRODUCTION

V.1. OPTIMISATION AU SENS DES MOINDRES CARRES

V.2. OPTIMISATION DES MODELES PROPOSES DANS L'ESPACE DE LAPLACE

V.2.1. La méthode d'ØSTERGAARD et MICHELSEN

V.2.2. Application de la méthode en temps réduit

V.2.3. Extension de la méthode aux modèles P.D.E. et P.E.

V.2.4. Extension de la méthode au modèle M.C.E.

V.3. VALEURS DE LA VARIABLE DE LAPLACE UTILISEES

CONCLUSION

V - OPTIMISATION DES PARAMETRES DES MODELES DE D.T.S.

Après avoir étudié la technique expérimentale et les modèles théoriques d'écoulement, nous allons examiner comment il est possible d'effectuer l'ajustement de ces modèles théoriques aux résultats expérimentaux. Certains auteurs se sont intéressés récemment au problème posé par l'identification des modèles théoriques de D.T.S. à l'expérience.

La méthode la plus simple serait évidemment la comparaison des moments successifs des distributions expérimentales avec les moments calculés à partir des modèles théoriques. Une telle méthode est inapplicable ici où les "queues" de distribution sont déjà suffisantes pour entacher le moment d'ordre deux d'une imprécision notable, or un modèle à trois paramètres, exprimé en temps réduit, nécessite l'identification des moments d'ordre quatre...

Les équations de bilan de matière des modèles théoriques sont souvent résolues par la transformation de Laplace ou la transformation de Fourier ; la transformée de la D.T.S. étant obtenue, il n'est pas toujours possible de revenir à l'original dans l'espace temps, ce qui a amené les auteurs à essayer de déterminer directement les paramètres dans le domaine de Laplace ou le domaine des fréquences.

V. 1. Optimisation au sens des moindres carrés

Si nous considérons une courbe de D.T.S. théorique $E(\theta)$ et la réponse expérimentale correspondante $C(\theta)$, l'optimisation au sens des moindres carrés consiste à minimiser la fonction :

$$\Phi = \int_0^{\infty} [E(\theta) - C(\theta)]^2 d\theta \quad (1)$$

Utilisant le théorème de Parseval, l'équation (1) peut s'exprimer dans le domaine des fréquences par :

$$\Phi = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} [(\Delta \mathcal{R})^2 + (\Delta \mathcal{I})^2] d\omega \quad (2)$$

$\Delta \mathcal{R}$ et $\Delta \mathcal{I}$ étant respectivement les parties réelles et imaginaires de :

$$\int_0^{\infty} [E(\theta) - C(\theta)] e^{-j\omega\theta} d\theta$$

De la même manière, il est possible de minimiser dans le domaine de Laplace :

$$\Phi = \int_0^{\infty} [G(s) - \bar{C}(s)]^2 ds \quad (3)$$

L'optimisation dans le domaine des fréquences a été utilisée par HAYS et Coll. [1], tandis que d'autres auteurs ont utilisé l'optimisation dans le domaine de Laplace [2, 3]. Une littérature assez fournie, porte d'autre part sur la comparaison entre les différentes méthodes d'optimisation [4 - 6].

JEFFRESON [6], aboutit à la conclusion que quelle que soit la méthode d'optimisation numérique utilisée, ce sont toujours les imprécisions des résultats expérimentaux qui limitent la valeur de l'information. On peut conclure qu'il est assez égal d'optimiser dans le domaine des fréquences ou dans le domaine de Laplace, l'erreur introduite par la fluctuation des résultats expérimentaux devant en principe être supérieure à celle engendrée par la systématique d'optimisation. Notre choix, considérant le grand nombre de résultats à exploiter et l'ordinateur I.B.M. 1800 dont nous disposons, s'est donc porté sur la méthode qui nous semblait la plus rapide, c'est-à-dire l'optimisation directe dans l'espace de Laplace par utilisation de valeurs réelles positives du paramètre de Laplace s .

V. 2. Optimisation des modèles proposés dans l'espace de Laplace

V. 2. 1. La méthode d'ØSTERGAARD et MICHELSEN

En temps réel, τ' étant le temps de passage dans notre système, la fonction de transfert du modèle P.D peut s'exprimer par

$$G(s) = \exp \quad \frac{P}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4\tau s'}{P}} \right] \quad (4)$$

ØSTERGAARD et MICHELSEN [2] ont mis l'expression (4) sous la forme :

$$\frac{1}{X} = \tau \frac{s'}{X^2} - \frac{1}{P} \quad (5)$$

avec $X = - \text{Log} [G(s')]$

Si l'on remplace donc dans (5) $G(s)$ par les valeurs expérimentales $E(s)$ obtenues à partir des distributions expérimentales et d'un certain nombre de valeurs arbitraires de s' (réelles pour plus de simplicité), la représentation graphique de $1/X$ en fonction de $\frac{s'}{X^2}$ doit être une droite, à condition que le modèle P.D. convienne. La pente de cette droite et l'ordonnée à l'origine fournissent respectivement une valeur du temps de passage, τ' , et $\left(-\frac{1}{P}\right)$.

V. 2. 2. Application de la méthode en temps réduit

Afin de diminuer le nombre de paramètres à optimiser pour les modèles P.E. et P.D.E, nous avons supposé que le temps de passage τ était correctement représenté par le calcul de la différence des moments d'ordre 1 des distributions expérimentales :

$$\tau = \bar{t}_2 - \bar{t}_1 = \int_0^{\infty} t c_2(t) dt / \int_0^{\infty} c_2(t) dt - \int_0^{\infty} t c_1(t) dt / \int_0^{\infty} c_1(t) dt \quad (6)$$

Dès lors il est possible de calculer un temps réduit $\theta = \frac{t}{\tau}$ et des valeurs expérimentales de la fonction de transfert en variables réduites par :

$$E(s) = \frac{\bar{c}_2}{\bar{c}_1} = \frac{\int_0^{\infty} c_2(\theta) e^{-s\theta} d\theta}{\int_0^{\infty} c_1(\theta) e^{-s\theta} d\theta} \quad (7)$$

Si le modèle P.D. s'applique aux résultats expérimentaux, l'optimisation de τ par la relation (5) ou la relation (6) doit fournir le même résultat et la relation (5), après expression des fonctions de transfert par (7) deviendra :

$$\frac{1}{X} = \frac{s}{X^2} - \frac{1}{P} \quad (8)$$

Au cas où le modèle ne s'appliquerait pas, nous devons observer une divergence des valeurs du temps de passage, τ et τ' optimisés respectivement à partir des moments d'ordre 1 et de l'équation (5). Tenant compte de cette possibilité, nous exprimerons l'équation (5) par :

$$\frac{1}{X} = T \frac{s}{X^2} - \frac{1}{P} \quad (9)$$

$$X = \text{Log} [G(s)]$$

La valeur τ' du temps de passage fournie par (5) étant alors reliée à τ fourni par (6) par :

$$\tau' = T\tau \quad (10)$$

Le paramètre T s'écartera d'autant plus de l'unité que le modèle P.D. s'accordera moins bien aux résultats expérimentaux.

V. 2. 3. Extension de la méthode aux modèles P.D.E. et P.E.

Nous avons déterminé au chapitre IV l'expression en variables réduites de la fonction de transfert du modèle P.D.E. soit :

$$G(s) = \exp \left[\frac{P}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\alpha s}{P}} \right) \right] \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{N + \varphi(1 - \varphi)s}{N + (1 - \varphi)s} \quad (12)$$

Les techniques d'optimisation classiques telles que l'algorithme de ROSENBROCK [7] ou la Méthode du Nombre d'Or [8] sont d'un emploi délicat pour la recherche simultanée de plusieurs paramètres et exigent des temps de calcul sur ordinateur assez long [9].

L'adaptation de la méthode précédente à l'optimisation des paramètres du modèle P.D.E, permet de réduire considérablement le temps de calcul et de ne faire aucune hypothèse à priori sur la valeur des paramètres à optimiser.

A cet effet, nous pouvons écrire la relation (11) sous la forme

$$X \left(1 + \frac{X}{P} \right) = \alpha s \quad (13)$$

X restant défini par la relation (9)

Compte tenu de l'expression de α , relation (12) il vient :

$$\frac{1}{1 - \frac{X}{s} \left(1 + \frac{X}{P} \right)} = \frac{N}{(1 - \varphi)^2} \frac{1}{s} + \frac{1}{1 - \varphi} \quad (14)$$

Soit formellement :

$$F_1 = f_1 \cdot F_2 + f_2 \quad (15)$$

F_1 et F_2 sont fonctions de $G(s)$, s et P alors que f_1 et f_2 sont fonctions au plus de deux paramètres du modèle.

Cette mise en forme est également utilisable pour le modèle P.E. ($P \rightarrow \infty$), F_1 et F_2 étant alors uniquement fonction de $G(s)$ et s . On trouvera dans le tableau I les expressions de ces diverses fonctions pour les différents modèles utilisés dans cette étude.

Il est alors possible de calculer des valeurs de la fonction de transfert à partir des données expérimentales pour des valeurs arbitraires de s ou de τ (hormis la valeur 0) et, si les modèles envisagés s'appliquent

bien, d'optimiser par la méthode des Moindres Carrés les relations linéaires (15) entre F_1 et F_2 après un éventuel choix de P pour le modèle P.D.E. La pente de la droite ainsi optimisée est f_1 et l'ordonnée à l'origine f_2 .

Si tous les paramètres des modèles P.D. et P.E. se trouvent déterminés par cette méthode, elle ne fournit dans le cas du modèle P.D.E. qu'un couple de valeurs N et φ pour chaque valeur de P fixée à l'avance. On fait alors varier P sur un intervalle adéquat et on choisit la solution P, N, φ qui minimise la fonction d'erreur :

$$A = \sum_s \left[1 - \frac{G(s, P, N, \varphi)}{E(s)} \right]^2 \quad (16)$$

Cette recherche peut s'effectuer en divisant le domaine de variation de P en intervalles égaux, ce qui permet de localiser le minimum ; puis on désire une plus grande précision, en appliquant la Méthode du Nombre d'Or à l'intervalle résiduel.

V. 2. 4. Extension de la méthode au modèle M.C.E.

D'après VILLERMAUX [10], il doit être possible de conserver lors de l'optimisation des paramètres le parallélisme entre les modèles M.C.E. et P.D.E.

Pour le modèle M.C.E., nous avons déterminé au chapitre IV :

$$G(s) = \left[1 + \frac{\delta s}{J} \right]^{-J} \quad (17)$$

$$\delta = \frac{M + \chi (1 - \chi) s}{M + (1 - \chi) s} \quad (18)$$

La relation (17) fournit :

$$\begin{aligned} \frac{\delta s}{J} &= -1 + [G(s)]^{-1/J} \\ &= \frac{\chi}{J} \left[1 + \frac{\chi}{2!J} + \frac{\chi^2}{3!J^2} + \frac{\chi^3}{4!J^3} + \dots \right] \end{aligned} \quad (19)$$

Soit :

$$\delta = \frac{\chi}{s} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(i+1)!} \left(\frac{\chi}{J} \right)^i \quad (20)$$

Ce qui fournit la relation linéaire formellement comparable à (14) :

$$\frac{1}{1 - \frac{X}{s} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(i+1)!} \left(\frac{X}{J}\right)^i} = \frac{1}{(1-\chi)^2} \frac{1}{s} + \frac{1}{1-\chi} \quad (21)$$

Comparant les équations (21) et (14), il apparaît que le terme $1 + \frac{X}{P}$ du membre de gauche est remplacé par une série :

$1 + \frac{X}{2J} + \frac{X^2}{6J^2} + \frac{X^3}{24J^3} + \dots$. Il apparaît donc encore que l'équivalence $P = \frac{J}{2}$ ne peut être strictement respectée que pour de grandes valeurs de J.

Notons que pour la simplicité des calculs, il est indiqué d'utiliser l'égalité :

$$\sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(i+1)!} \left(\frac{X}{J}\right)^i = \frac{J}{X} \left[e^{\frac{X}{J}} - 1 \right] \quad (22)$$

L'égalité (21) prend alors la forme pratique :

$$\frac{1}{1 - \frac{J}{s} \left[e^{X/J} - 1 \right]} = \frac{M}{(1-\chi)^2} \frac{1}{s} + \frac{1}{1-\chi} \quad (23)$$

L'optimisation se poursuit ensuite comme pour le cas du modèle P.D.E. Les valeurs des fonctions F_1 , F_2 , f_1 et f_2 sont résumées pour les différents cas dans le tableau I

MODELE	F_1	F_2	f_1	f_2
P.D. temps réel	$\frac{1}{X}$	$\frac{s}{X^2}$	τ	$-\frac{1}{P}$
P.D. temps réduit		$\frac{s'}{X^2}$	τ	
P.E. temps réduit	$\frac{1}{1 - \tau/s}$	$\frac{1}{s}$	$\frac{N}{(1 - \varphi)^2}$	$\frac{1}{1 - \varphi}$
P.D.E. temps réduit	$\frac{1}{1 - X/s(1 + \frac{X}{P})}$		$\frac{M}{(1 - \chi)^2}$	$\frac{1}{1 - \chi}$
M.C.E. temps réduit	$\frac{1}{1 - X/s \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(i+1)!} \left(\frac{X}{J}\right)^i}$			

Tableau I

V. 3. Valeurs de la variable de Laplace utilisées

La méthode d'optimisation des paramètres à partir des fonctions de transfert, permet de pondérer l'information fournie par les courbes de distributions. D'une manière générale, et pour des valeurs de s suffisamment grande, un poids beaucoup plus grand est accordé à l'information correspondant à de faibles valeurs de θ tandis que l'information fournie par les queues de distribution, là où l'erreur relative est importante, sera minimisée.

Aucune des justifications semi théoriques fournies par les auteurs cherchant à justifier les valeurs de s utilisées ne nous semble probante. MICHELSEN et ØSTERGAARD [3] montrent théoriquement que les valeurs optimales de s seraient comprises entre 0,5 et 2, tandis que des observations expérimentales amènent HOPKINS et Coll. [11] à proposer l'intervalle (2-5). JADBABAIE [12] utilise pratiquement des valeurs de s comprises entre 1 et 11 et montre que ce domaine de valeurs fournit des résultats cohérents, résultat confirmé par WILLIAMS et Coll. [13].

Les différents auteurs s'accordent pour dire que les valeurs de s à utiliser dépendent fortement de l'information recueillie. Pour pondérer au mieux les effets de queues, nous avons utilisé neuf valeurs entières de s de 1 à 9, en accord avec JADBABAIE et WILLIAMS et Coll.

Nous reportons à titre d'exemple les résultats fournis par l'optimisation du modèle P.D. pour une expérience particulière et pour les différents domaines de valeurs de s envisagés par les auteurs précités. Neuf valeurs de s équiréparties dans ces domaines ont été choisies pour chaque optimisation avec les résultats du tableau II.

La valeur de la différence des écarts types expérimentaux est :
 $\Delta\sigma^2 = 0,02869$ soit $P = 69,71$

Valeurs de s utilisées	P	T	$\Delta\sigma^2$ recalculé
0,5 - 2	82,16	0,9991	0,02439
2 - 5	99,53	0,9954	0,02028
1 - 9	101,30	0,9962	0,01989

Tableau II

Nous constatons qu'il y a très peu de différence entre les résultats obtenus pour des valeurs de s comprises entre 2 et 5 ou ceux obtenus pour

des valeurs de s comprises entre 1 et 9. Par contre le domaine 0,5 - 2 qui pondère moins l'information fournie par les queues des courbes conduit à une valeur de P inférieure aux précédentes, c'est-à-dire à une dispersion plus forte.

On trouvera en figure V. 1 la convolution du signal d'entrée par la fonction de transfert du modèle P.D. avec respectivement :

$$\begin{array}{ll} P = 82,16 & T = 0,9991 \\ \text{et } P = 101,30 & T = 0,9962 \end{array}$$

On constate que l'accord entre la réponse expérimentale et la réponse théorique calculée est nettement meilleur pour le second couple de valeurs de P et T que pour le premier. De tels résultats, obtenus pour un certain nombre de courbes expérimentales, justifient le choix des valeurs de s utilisées.

CONCLUSIONS

L'optimisation des paramètres des modèles que nous avons envisagés peut s'effectuer rapidement, directement dans l'espace de Laplace, en identifiant les fonctions de transferts théoriques et expérimentales pour les valeurs entières de s comprises entre 1 et 9. Cette méthode incomparablement plus rapide que l'optimisation en temps réel permet de traiter de manière systématique un grand nombre de résultats sans effectuer d'hypothèses à priori sur les valeurs de tel ou tel paramètre.

NOTATIONS DU CHAPITRE V

A	: Fonction d'erreur définie par l'équation (16)
$C(\theta)$	: Concentration réduite du traceur
$\bar{C}$	: Transformée de Laplace des distributions de concentration en variables réduites
$c(t)$	: Concentration du traceur, moles m^{-3}
$E(\theta)$	: Original des fonctions de transfert théoriques
F_1, F_2, f_1, f_2	: Fonctions définies dans le tableau I
$G(s)$	: Fonction de transfert théorique
J	: Nombre de mélangeurs en cascade
M, N	: Nombres d'unités de transfert de matière, modèle M.C.E et modèle P.D.E.
P	: Critère de Péclet axial
s	: Variable de Laplace en temps réduit
s'	: Variable de Laplace en temps réel, sec^{-1}
T	: Paramètre défini par l'équation (10)
t	: Temps, sec
$\bar{t}$	: Temps moyen des distributions expérimentales, sec
X	: Fonction de $G(s)$ définie par l'équation (9)

Lettres grecques

α	: Fonction de N et φ définie par l'équation (12)
δ	: Fonction de M et χ définie par l'équation (18)
θ	: Temps réduit
$\bar{\theta}$	: Fonction d'erreur définie par l'équation (1)
φ, χ	: Fractions de fluide en écoulement dynamique, modèle P.E et modèle M.C.E
τ	: Temps de passage du fluide dans la section de mesure calculé par la différence des moments d'ordre 1.
τ'	: Temps de passage optimisé à partir de l'équation (5)

- $\Delta \sigma^2$: Différence des écart-types des distributions expérimentales
- ω : Fréquence réduite

Indices

- 1 : Relatif à l'injection la plus proche de la mesure (signal d'entr
- 2 : Relatif à l'injection la plus éloignée de la mesure (signal de s
- i : Indice variable.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [1] HAYS J.R., CLEMENTS W.C., Jr et HARRIS T.R., A.I.Ch.E.Jl., 2, 1967, 38.
- [2] ØSTERGAARD K. et MICHELSEN M.L., Can. Jl. Chem. Engng, 47, 1969, 107.
- [3] MICHELSEN M.L. et ØSTERGAARD K., Chem. Eng. Sci., 25, 1970, 583.
- [4] CLEMENTS W.C. Jr., Chem. Eng. Sci., 24, 1969, 957.
- [5] ANDERSSSEN A.S. et WHITE E.T., Chem. Eng. Sci., 25, 1970, 1015.
- [6] JEFFRESON C.P., Chem. Eng. Sci., 25, 1970, 1319.
- [7] ROSENBROCK H.H. et STOREY C., Computational Techniques for Chemical Engineers, Pergamon Press, 1966.
- [8] WILDE D., Optimum Seeking Methods, Prentice Hall, 1964.
- [9] VILLERMAUX J. et VAN SWAIJ W.P.M., Chem. Eng. Sci., 24, 1969, 1097.
- [10] VILLERMAUX J., Communication personnelle 1970.
- [11] HOPKINS M.J., SHEPPARD A.J. et EISENKIAM P., Chem. Eng. Sci., 24, 1969, 1131.
- [12] JADBABAIE M.J., Ph. D. Thesis, Case Institute of Technology, (1964).
- [13] WILLIAMS J.A., ADLER R.J. et ZOLNER W.J., I. & E.C. Fundls, 2, 1970, 1.

VI RESULTATS EXPERIMENTAUX DE D.T.S.

INTRODUCTION

VI.1. GARNISSAGES UTILISES ET PROPRIETES HYDRODYNAMIQUES

VI.2. APPLICATION DU MODELE P.D.

VI.2.1. Résultats

VI.2.2. Corrélation des résultats de la littérature

VI.3. APPLICATION DU MODELE P.E.

VI.4. APPLICATION DU MODELE P.D.E.

CONCLUSION

VI - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE D.T.S.

Nous exposons ci-après les résultats obtenus à partir des expériences de D.T.S. effectuées selon la méthode décrite au chapitre III.

Le premier résultat que fournit une expérience de D.T.S., indépendamment de tout modèle d'écoulement, est le temps de passage du fluide dans la section de mesure qui permet d'accéder à la fraction volumique occupée par le fluide en question. Les techniques d'optimisation décrites au chapitre V permettent ensuite de déterminer les paramètres des différents modèles envisagés au chapitre IV.

VI. 1. Garnissages utilisés et propriétés hydrodynamiques

La détermination du temps de passage τ du gaz par la différence des moments d'ordre un des distributions expérimentales permet de déterminer

- la porosité ϵ du garnissage sec $\epsilon = \frac{Q\tau}{AZ} = \frac{G}{\rho_G Z}$ (1)

- la rétention capillaire β_c du garnissage mouillé égoutté :

$$\beta_c = 1 - \frac{\tau G}{\rho_G \epsilon Z} \quad (2)$$

- la rétention totale du liquide $\beta = \beta_c + \beta_{nc}$ du garnissage arrosé, la relation entre β et τ étant identique à la relation (2).

Nous avons déterminé par ailleurs, les pertes de charge du gaz en écoulement (fig. VI. 1), le taux de rétention non capillaire, c'est-à-dire la quantité de liquide qui s'égoutte après fermeture simultanée de l'arrivée et du départ du liquide et en accord avec les autres auteurs [1], avant la zone de charge, nous avons trouvé une relation de la forme :

$$\beta_{nc} = M L^m \quad (3)$$

Nous fournissons dans le tableau I les caractéristiques géométriques des garnissages utilisés, les rétentions capillaires β_c et les coefficients M et m de l'expression du taux de rétention non capillaire.

Les résultats hydrodynamiques rapportés dans ce tableau ont été obtenus volumétriquement et sont vérifiés à environ 10 % près pour les rétentions par la détermination des temps de passage. La précision sur la détermination de ϵ , bien supérieure, est de l'ordre de 2 %.

Nature du garnissage	Diamètre nominal $d \cdot 10^{-2} \text{ m}$	Surface spécifique ag m^{-1}	Porosité ϵ	β_c	$M \times 10^2$	m
Anneaux Raschig verre	6,4	2818	0,724	0,037	7,8	0,63
Anneaux Raschig verre	10,3	1360	0,690	0,036	5,6	0,63
Billes verre	10,0	600	0,400	0,092	8,6	0,62

Tableau I

VI. 2. Application du modèle P.D.VI. 2. 1. Résultats

On trouve dans la littérature un grand nombre de résultats concernant les écoulements monophasés de gaz dans les garnissages et les différents auteurs aboutissent à la conclusion que le critère de Bodenstein $Bo_G = P \frac{d}{Z}$ est de l'ordre de 2, indépendant du débit gazeux et de la forme du garnissage pourvu que le critère de Reynolds du gaz $Re_G = \frac{Gd}{\eta_G}$ soit supérieur à 10. En accord avec ces résultats, nous avons trouvé pour l'ensemble des trois garnissages étudiés : $Bo_G = 1,90 \pm 0,15$.

La figure VI. 2 représente les critères de Bodenstein que nous avons obtenus pour les trois garnissages étudiés ($L = 0$ correspond au garnissage mouillé égoutté), en représentation conventionnelle, c'est-à-dire en fonction de Re_G . On constate sur ces figures, en accord avec les auteurs cités au § II,2 que la dispersion croît à la fois avec les débits liquides et gazeux. Néanmoins l'influence du débit gazeux reste faible en dehors des zones de charge. Par contre dans ces domaines, il existe une croissance de la dispersion avec G pour les faibles valeurs de L et le phénomène inverse dès que L est suffisamment grand (tout au moins pour les deux garnissages de 10 mm de diamètre nominal, figure VI. 2a et VI. 2c). Nous ne fournirons pas d'explications à ce phénomène dans la mesure où, comme nous le verrons au chapitre VII, le modèle P.D. s'applique mal à l'engorgement et aux forts débits liquides.

Les résultats de la littérature dont les conditions d'obtention sont les plus voisines des nôtres sont ceux de SATER et LEVENSPIEL [2] et de DE MARIA et WHITE [3].

Nous comparons sur la figure VI.3 les résultats de ces auteurs à ceux relatifs aux anneaux de 10,3 mm pour trois valeurs de $Re_L = \frac{Ld}{\tau_L}$, 0 ; 67 et 144, qui correspondent respectivement au garnissage mouillé égoutté et à des débits d'eau de 6,5 et 14,0 Kg/m².sec. Cette comparaison met en évidence une décroissance plus rapide de Bo_G pour nos résultats que celle observée par les auteurs précités lorsque L croît, tandis que l'évolution avec le débit gazeux est moins rapide. D'autre part, si nos résultats restent qualitativement comparables avec ceux de DE MARIA et WHITE, il n'en est pas de même avec ceux de SATER et LEVENSPIEL. L'explication probable réside dans le fait que ces derniers ont dépouillé leurs résultats par la méthode qui consiste à calculer les écarts types des courbes de distribution expérimentales, sans prendre la précaution de confronter ensuite leurs résultats avec l'expérience. La figure VI.4 fait état des valeurs de Bo_G que nous avons obtenus dans les mêmes conditions de débit que précédemment et pour le même garnissage, en calculant la différence des écarts types. D'une manière générale, cette méthode tend à fournir des valeurs trop faibles de Bo_G et nous pouvons constater que les résultats redeviennent qualitativement comparables à ceux de SATER et LEVENSPIEL, notamment pour $Re_L = 67$.

VI. 2. 2. Corrélation des résultats de la littérature

Il est clair que les résultats de la littérature ne peuvent pas être représentés convenablement par une relation unique entre Bo_G , Re_L et Re_G . C'est pourquoi certains auteurs ont proposé une relation entre un critère de Bodenstein modifié défini soit à partir d'un diamètre hydraulique proportionnel à $\frac{\epsilon}{ag(1-\epsilon)}$ [2], soit à partir d'un diamètre de sphère équivalente $\frac{G}{ag}$ [3], et les débits superficiels L et G . Ces corrélations ne conviennent guère que pour un type de garnissage et pour des débits liquides pas trop grands. Il s'avère donc utile d'établir une corrélation qui soit susceptible de représenter au mieux et de manière unique les résultats de la littérature.

Nous avons porté sur la figure VI.5 les résultats relatifs aux

trois garnissages étudiés pour deux débits liquides. On constate que les critères de Bodenstein diffèrent peu pour les faibles débits liquides ($L = 2,3 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$) et divergent notablement pour les débits liquides plus élevés ($L = 10,5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$). On peut en conclure, en comparant les billes avec les anneaux que la dispersion dépend peu de la forme et de la porosité du garnissage pour L petit (en accord avec le fait que $Bo \neq 2$ en garnissage sec quel que soit le garnissage mais est surtout influencée par le débit liquide dès que celui-ci est un tant soit peu notable. Si l'on observe de plus, que pour le même débit liquide ($L = 10,5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$), en comparant les trois garnissages, Bo_G est d'autant plus petit que la rétention liquide est plus forte (tableau I), il semble bien que le paramètre principal qui gouverne la dispersion du gaz soit la rétention du liquide. Ces observations vont nous guider dans l'établissement d'une corrélation générale, purement empirique, des résultats de la littérature.

D'après les constatations que nous venons de faire, il est logique de supposer que la dimension caractéristique à introduire dans le critère de Bodenstein doit dépendre de considérations d'encombrement volumique, évoluant d'ailleurs avec le débit liquide. Nous utiliserons donc un critère de Bodenstein modifié Bo'_G , défini à partir du diamètre hydraulique

$$d = \frac{6\epsilon(1 - \beta)}{a_g [1 - \epsilon(1 - \beta)]}, \text{ dans la région où } \beta \text{ ne dépend pas de } G, \text{ c'est-à-dire}$$

avant la zone de charge. Si nous négligeons d'autre part en première approximation l'évolution du critère de Bodenstein avec G devant celle avec L , il convient de relier Bo'_G à un paramètre dépendant directement de L . Le paramètre que nous avons choisi est la rétention non capillaire β_{nc} , prenant ainsi comme état de référence le garnissage mouillé égoutté, soit encore $L = 0$. Nous avons porté sur la figure VI.6 les résultats des auteurs cités au § II,2 ainsi que nos propres résultats, mais sous la forme que nous venons de définir. On a tenu compte de l'influence de G à L fixé, en utilisant les valeurs extrêmes de Bo_G fournies par les auteurs lorsqu'il y avait lieu. Nous avons volontairement laissé de côté les résultats de SATER et LEVENSPIEL [4] pour les raisons fournies plus haut, ainsi qu'une partie des résultats de DE MARIA et WHITE [2] relatifs aux anneaux de $\frac{1}{2}$ in., dans la mesure où les rétentions fournies par ces derniers, mesurées à partir des distributions de temps de séjour, nous semblent anormalement grandes. On constate sur la figure 6 que la représentation de Bo en fonction de β_{nc} s'effectue à l'aide d'une seule courbe avec une marge d'incertitude de $\pm 30\%$, qui tient compte à la fois des imprécisions expérimentales

et de l'influence de G sur Bo'_G , quelle que soit la forme du garnissage et pour des dimensions nominales allant de 6 à 50 mm environ. Notons que l'exploitation des résultats de DUNN et Coll. [3] ont nécessité une évaluation des rétentions non capillaires à partir de la formule très générale de OTAKE et OKADA [5], dans la mesure où ces auteurs n'avaient pas évalué ce paramètre.

Nous proposons donc ici une relation graphique permettant d'évaluer la dispersion en phase gazeuse des colonnes à garnissage arrosées fonctionnant à contre-courant, pour différentes formes et dimensions de garnissages, pourvu que le rapport du diamètre de garnissage au diamètre de colonne reste inférieur à 25 environ et que l'on ne s'approche pas trop des conditions d'engorgement.

En pratique, on pourra utiliser la relation numérique suivante pour $0 < \beta_{nc} < 0,25$:

$$Bo'_G = 11,6 \beta_{nc}^2 - 6,41 \beta_{nc} + 0,9$$

L'intérêt de cette formule réside dans le fait que son emploi ne nécessite que la connaissance de β_{nc} , paramètre généralement bien déterminé dans la littérature [5 - 16] et de β_c qui est facile à déterminer.

Il est à noter que cette formule semble bien représentative pour $\beta_{nc} < 0,15$, zone où se trouvent rassemblés les résultats de la littérature notamment ceux qui concernent les garnissages industriels de dimensions au moins égales à 1 pouce.

VI. 3. Application du modèle P.E.

Ce modèle n'a pas encore été appliqué à notre connaissance à la phase gazeuse des colonnes à garnissage bien qu'il ait été proposé par VAN SWAIJ [17, 18] en 1966.

Nous avons pu déterminer pour les garnissages expérimentés et à l'aide de la méthode précisée au § V. 2. 3., la fraction φ de la phase gazeuse supposée en écoulement piston et le Nombre d'Unités de Transfert N entre cette fraction et la fraction complémentaire supposée stagnante. Il est certain que les hypothèses de ce modèle, très restrictives, ne peuvent prétendre rendre compte des phénomènes réels, mais on peut supposer que le liquide réparti aux joints de grains réalise un blocage de "bulles" de gaz qui sont représentées par la fraction statique. La fraction dynamique

s'écoule en "chenaux" qui entraînent, d'après les hypothèses une faible dispersion ; lorsqu'un des chenaux subit une réorientation et rencontre une "bulle" bloquée, il y a transfert, c'est-à-dire réintégration dans le courant d'ensemble et éventuellement remplacement par une autre bulle. Il faut concevoir ce transfert comme un remplacement global de matière et non comme le processus diffusionnel que l'on rencontre par exemple dans les colonnes d'absorption.

Nous avons porté sur la figure VI.7 le paramètre φ en fonction de G pour les débits liquides et les trois garnissages expérimentés. On constate sur ces figures que φ décroît au fur et à mesure que L augmente, c'est-à-dire que la rétention du liquide croît, ce qui est logique puisque parallèlement, le nombre d' "obstructions" créées par le liquide augmente. D'autre part, la croissance de G à L constant tend à faire disparaître les zones stagnantes. Ce phénomène apparaît clairement sur la figure VI. 7 pour les débits liquides les plus grands.

Les valeurs de φ pour L et G donnés étant pratiquement identiques pour les deux diamètres d'anneaux (figures VI. 7c et VI. 7b), on peut dire que dans le domaine de dimension étudié, φ ne dépend pratiquement pas du diamètre du garnissage. Il dépend par contre de sa forme, comme on le constate en comparant les résultats relatifs aux billes de 10 mm et aux anneaux de 10,3 mm (figures VI. 7a et VI. 7c). Pour les faibles débits liquides, φ est plus grand pour les billes que pour les anneaux, alors que c'est l'inverse pour les grands débits liquides. Ce phénomène tient vraisemblablement à la nature différente des deux garnissages, l'un étant purement convexe, l'autre étant concavo-convexe, et à l'évolution différente de la texture du liquide avec G.

La figure VI.8 représente les Nombres d'Unités de Transfert, déterminés sur deux mètres de colonne , en fonction de L à G constant. Les points expérimentaux les plus proches des valeurs de G ont été utilisés pour établir ces figures. On constate pour les trois garnissages que lorsque L croît à G constant, N passe par un maximum puis redécroît pour tendre vers une valeur limite, à peu près constante pour le garnissage de billes. Il faut supposer qu'il y a un état de la texture du liquide pour $L = 4 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ pour les anneaux et $L = 5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ pour les billes qui favorise la redistribution des chenaux de gaz par réorientation fréquente des filets liquides ; cette réorientation entraîne parallèlement un meilleur échange entre les fractions dynamiques et statiques du liquide.

VI. 4. Application du modèle P.D.E.

Ce modèle, plus réaliste que le modèle P.E. suppose que la fraction de gaz en écoulement dynamique subit une certaine dispersion axiale. Pourtant, il ne s'agit là encore, que d'un schéma simplifié de la réalité, où l'on remplace des distributions plus ou moins continues (notamment la distribution des temps de rétention des fractions stagnantes) par une moyenne, mais ce modèle à trois paramètres (quatre si l'on inclut le temps de passage) doit fournir un accord mathématique bien meilleur que les deux précédents modèles entre l'expérience et la théorie.

L'application de la technique d'optimisation décrite au § V. 2. 3. a permis de déterminer les paramètres du modèle : la fraction φ de la phase gazeuse en écoulement piston diffusionnel caractérise par un nombre de Péclet P , et le Nombre d'Unités de Transfert N entre fraction dynamique et fraction stagnante.

Les figures VI.9, VI.10 et VI. 11 représentent respectivement pour les trois garnissages étudiés les paramètres φ , P , N en fonction de G à L constant. D'une manière générale, on constate que φ et P décroissent lorsque le débit liquide augmente, tandis que la croissance de φ et la décroissance de P lorsque G augmente sont assez faibles avant la zone de charge. Donc qualitativement, l'augmentation de la rétention du liquide fournit un plus grand nombre d'obstructions au passage du gaz. La dispersion dans la phase gazeuse dynamique tend également à augmenter lorsque G croît à L constant, du moins pour les garnissages d'anneaux. Dans la zone d'engorgement et pour les grands débits liquides, φ tend à croître avec G à L constant.

Inversement, le Nombre d'Unités de Transfert N croît avec L et décroît avec G . Il y a dépendance très nette entre les paramètres φ et N , N tendant à croître lorsque φ décroît et tendant à décroître lorsque φ croît. Notons également que les valeurs de N sont relativement erratiques et toujours faibles (inférieures à 1 dans tous les cas), ce qui signifie deux choses : les temps de rétentions des fractions stagnantes sont grands devant le temps de passage τ du gaz d'une part et le paramètre N peut être considéré probablement comme paramètre principal d'ajustement des queues de distributions qui restent toujours plus ou moins bien définies.

On constate donc que l'évolution des trois paramètres du modèle avec les débits L et G est assez complexes. Si l'on se confine aux voisinages des points de charge pour $L \neq 0$ et $G > 0,2 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ pour $L = 0$,

qui sont les points pratiques de fonctionnement, nous obtenons les valeurs suivantes des paramètres (Tableau II)

Garnissage	$\frac{L}{\text{kg/m}^2 \cdot \text{sec}}$	P	φ	N
A.R. 10,3 mm	0	250 - 232	0,985 - 0,967	0,036 - 0,021
	2,3	210 - 148	0,988 - 0,963	0,214 - 0,008
	6,5	153 - 127	0,961 - 0,938	0,220 - 0,085
	10,5	106 - 94	0,915 - 0,903	0,312 - 0,186
	14,0	80 - 64	0,859 - 0,814	0,477 - 0,260
A.R. 6,4 mm	0	268 - 228	1,011 - 0,989	0,011 - (-0,011)
	2,3	260 - 210	0,992 - 0,981	0,063 - 0,028
	6,5	190 - 154	0,948 - 0,940	0,375 - 0,093
	10,5	90 - 78	0,879 - 0,860	0,502 - 0,300
B. 10 mm	0	418 - 384	0,995 - 0,981	0,000 - 0,036
	2,3	297 - 275	0,975 - 0,958	0,011 - 0,031
	6,5	104 - 72	0,894 - 0,870	0,573 - 0,227
	10,5	50 - 38	0,695 - 0,693	0,754 - 0,566

Tableau II

Les résultats du tableau II sont rassemblés sous formes de valeurs moyennes sur la figure VI.12. Utilisant ces valeurs moyennes il est possible d'envisager une représentation unique des paramètres pour les trois garnissages en fonction de β_d . Nous avons porté sur la figure VI.13, φ , $Bo' = \frac{P}{Z} d_H$ et la hauteur d'unité de transfert $\frac{Z}{N}$ en fonction de β_d . La corrélation graphique est correcte pour φ et Bo' mais beaucoup plus spéculative pour $\frac{Z}{N}$ dans la mesure où la dispersion des valeurs de N est grande. On met en évidence sur la figure VI.13 une décroissance quasi linéaire de $\log(Bo')$ et $\log(\frac{Z}{N})$ lorsque β_d croît tandis que la décroissance de φ est plus complexe

Bien que toutes ces corrélations restent approximatives, il peut être intéressant de chercher à relier, pour tout travail ultérieur, les paramètres des modèles de dispersion en phase gazeuse non plus au débit liquide mais à la rétention qui pourrait en outre rendre compte, dans une certaine mesure, de l'influence des caractéristiques physiques du liquide sur la dispersion du gaz.

Remarque :

Bien qu'il nous ait semblé intéressant d'effectuer lors de l'exposé théorique des modèles le parallélisme entre les modèles P.D.E. et M.C.E., nous ne jugeons pas utile de rapporter ici les résultats fournis par l'optimisation du modèle M.C.E qui fait double emploi avec ce qui précède. Nous préciserons néanmoins qu'étant donné l'ordre de grandeur des nombres de Péclet rencontrés, l'analogie $J = \frac{P}{2}$ s'est vue correctement confirmée par le calcul.

CONCLUSIONS

Les expériences en régime transitoire effectuées, nous ont permis d'évaluer la dispersion axiale dans la phase gazeuse des colonnes à garnissage fonctionnant à contre-courant en déterminant les paramètres caractéristiques de trois modèles de D.T.S. : les modèles P.D., P.E. et P.D.E.

- Lorsqu'on applique le modèle P.D., le critère de Bodenstein, dont la valeur est voisine de 2 en écoulement monophasé de gaz sur garnissage sec, décroît avec l'augmentation du débit liquide et dépend peu du débit gazeux avant la zone de charge. Pour regrouper l'ensemble de ces résultats ainsi que la plupart de ceux de la littérature, nous avons présenté une corrélation entre un critère de Bodenstein caractérisé par un diamètre hydraulique d_H et le taux de rétention non capillaire β_{nc} du liquide.

- Lorsqu'on applique le modèle P.E., la fraction de phase en écoulement dynamique décroît avec l'augmentation du débit liquide et croît avec l'augmentation du débit gazeux. Pour un débit liquide fixé, le Nombre d'Unités de Transfert croît et, à G fixé et L variable, N semble passer par un maximum pour L de l'ordre de $4 \text{ à } 5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$.

- Lorsqu'on applique le modèle P.D.E., les valeurs de P et φ diminuent avec l'augmentation de L tandis que N croît. Les variations de ces paramètres sont relativement indépendantes de G pour $G > 0,6 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ jusqu'à la zone d'engorgement.

D'une manière générale, on peut remarquer que le comportement du gaz est sensiblement inverse de celui du liquide [18, 19]. Pour le liquide la dispersion, pratiquement indépendante du débit gazeux, décroît lorsque le débit liquide augmente tandis que la fraction de phase en écoulement dynamique croît, ce qui correspond à un "lavage" plus efficace des zones stagnantes. On observe des variations inverses des mêmes paramètres, toujours à débit croissant dans le gaz. Ce phénomène correspond exactement à l'évolution opposée des textures du gaz et du liquide. Lorsque L croît, la phase liquide au départ très dispersée devient de plus en plus continue [1, 16], tandis que la phase gazeuse, de continue, passe à l'état dispersée pour fournir à la limite une texture comparable à celle du gaz en colonne noyée.

NOTATIONS DU CHAPITRE VI

A	: Aire totale offerte au fluide, m^2 .
a_g	: Surface spécifique de grain, m^{-1}
Bo_G	: Critère de Bodenstein de la phase gazeuse défini à partir du diamètre nominal de particule.
Bo'_G	: Critère de Bodenstein modifié de la phase gazeuse défini à partir du diamètre hydraulique d_H .
d	: Diamètre nominal de particule, m.
d_H	: $\frac{6\epsilon(1-\beta)}{a_g[1-\epsilon(1-\beta)]}$ Diamètre hydraulique de particule
G	: Débit gazeux massique, $kg.m^{-2}.sec^{-1}$
J	: Nombre de mélangeurs en série
L	: Débit liquide massique, $kg.m^{-2}.sec^{-1}$
M, m	: Paramètres définis par l'équation (3)
N	: Nombres d'Unités de Transfert entre fraction statique et dynamique
P	: Critère de Péclet
Q	: Débit volumique, $m^3.sec^{-1}$
Re	: $\frac{\rho u d}{\eta}$, Nombre de Reynolds
Z	: Hauteur de la section de mesure, m

Lettres grecques

$\beta, \beta_c, \beta_{nc}$	: Rétention totale, capillaire et non capillaire de la phase liquide
ϵ	: Porosité du garnissage
η	: Viscosité (dap)
φ	: Fraction de fluide en écoulement dynamique
ρ	: Masse volumique $kg.m^{-3}$
τ	: Temps de passage dans la section de mesure, sec

Indices

G	: Relatif au gaz
L	: Relatif au liquide.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- [1] CHARPENTIER J.C., PROST C., VAN SWAAIJ W.P.M et LE GOFF P., Chimie Industrie, Génie Chimique, 99, 1968, 603
- [2] DE MARIA F. et WHITE R.R., A.I.Ch. E. Jl., 6, 1960, 473.
- [3] DUNN V.E., VERMEULEN T., WILKE C.R. et WORD T.T., Lawrence Radiation Laboratory UCRL 10394, 1962.
- [4] SATER V.E. et LEVENSPIEL O., I & E.C. Fundls, 5, 1966, 86.
- [5] OTAKE T. et OKADA K. , Chem. Eng.(Japan) 22, 1958, 144.
- [6] SHULMAN H.L., ULLRICH C.F. et WELLS N., A.I. Ch. E. Jl., 1, 1955, 247.
- [7] PROST C., Thèse Université de Nancy, 1965.
- [8] OTAKE T. et KUNUGITA E., Kagaku Kogaku, 22, 1958, 144
- [9] DE WAAL K.J.A., Thèse Université de Delft, 1965.
- [10] OTAKE T. et OKADA D., Kagaku Kogaku, 17, 1953, 176
- [11] DAVIDSON J.F., Trans. Chem. Engrs., 37, 1959, 131.
- [12] BUCHANAN J.E., Ind. Eng. Chem. Fundls, 6, 1967, 400.
- [13] GARDNER G.C., CHEM. Eng. Sci., 5, 1956, 101.
- [14] WARNER N.A., Chem. Eng. Sci., 11, 1959, 149.
- [15] STANDISH N., Chem. Eng. Sci., 23, 1968, 51.
- [16] CHARPENTIER J.C., Thèse Université de Nancy, 1968.
- [17] VAN SWAAIJ W.P.M., Diplôme d'Etudes Supérieures Université de Nancy, (1966).
- [18] VAN SWAAIJ W.P.M., Thèse Université de Eindhoven (1967).
- [19] VILLERMAUX J. et VAN SWAAIJ W.P.M., Chem. Eng. Sci., 24, 1969, 1097.

VII DISCUSSION DE LA VALIDITE DES MODELES PROPOSES

INTRODUCTION

VII.1. LA CONVOLUTION DU SIGNAL D'ENTREE

VII.2. EVALUATION DES MOMENTS CENTRES

VII.3. CALCUL DU COEFFICIENT DE CORRELATION LINEAIRE ET DE LA FONCTION D'ERREUR A

VII.3.1. Cas des modèles P.D. et P.E.

VII.3.2. Cas du modèle P.D.E.

CONCLUSION

VII - DISCUSSION DE LA VALIDITE DES MODELES PROPOSES

Nous avons présenté au chapitre précédent les résultats fournis par optimisation des modèles théoriques sans chercher à préciser la valeur de ces résultats. Ce problème fait l'objet de ce qui suit.

Nous pouvons à priori envisager cette question de quatre manières différentes :

- la convolution du signal d'entrée par la D.T.S. permet de calculer théoriquement la courbe réponse. Nous pouvons donc en principe estimer numériquement ou visuellement l'accord entre la courbe théorique et expérimentale et juger ainsi de la représentativité du modèle par rapport à l'expérience.

- il est également possible de comparer les moments centrés calculés à partir des valeurs expérimentales et de les comparer aux valeurs obtenues à partir des expressions théoriques et des valeurs optimisées des paramètres. L'accord avec l'expérience sera d'autant meilleur, mathématiquement, que les deux séries de valeurs seront plus identiques.

- les paramètres étant en dernier ressort fournis par une droite des moindres carrés, il semble naturel de chercher à calculer un coefficient de corrélation linéaire qui sera d'autant plus voisin de 1 que l'accord mathématique entre le modèle et l'expérience sera meilleur.

- enfin une méthode simple et pratique consiste à estimer dans tous les cas la fonction d'erreur
$$A = \sum_{s=1}^9 \left[1 - \frac{G(s)}{E(s)} \right]^2 \quad (\S \text{ V.2.3})$$
 utilisée pour optimiser le nombre de Péclet du modèle P.D.E. Plus l'accord entre le modèle et l'expérience sera bon, plus A sera petit.

Afin de faciliter la discussion nous l'effectuons sur quelques résultats particuliers exposés dans le tableau I et qui nous paraissent représentatifs de l'ensemble de notre travail. Les trois premiers cas ainsi que les deux derniers correspondent tous à des expériences effec-

tuées avant la zone de charge à débit liquide variable tandis que à débit liquide constant $L = 6,5$ nous produisons un premier résultat avant la zone de charge, un second dans la zone de charge et un troisième au voisinage de l'engorgement.

			Modèle P.D.		Modèle P.E.		Modèle P.D.E.		
L (kg/m ² .sec)	G (kg/L ² .sec)	τ sec	T	P	φ	N	P	φ	N
Garnissage sec	0,043	38,22	1,0000	345,0					
2,3	0,267	5,482	0,9963	140,0	0,8711	1,535	200	0,8762	0,0809
6,5	0,049	27,67	0,9962	101,3	0,8151	2,508	184	0,8434	0,3650
	0,552	2,420	0,9783	76,77	0,8641	0,4618	160	0,9312	0,1101
	0,588	1,961	0,9356	48,71	0,8096	0,2898	102	0,8700	0,0862
10,5	0,060	16,56	0,9855	52,06	0,7830	1,345	108	0,8057	0,3045
14,0	0,083	14,67	0,9616	26,03	0,6975	1,078	70	0,8185	0,4107

Tableau I

VII. 1. La convolution du signal d'entrée

Les distributions $C_2(\theta)$ peuvent être calculées à partir des distributions expérimentales $C_1(\theta)$, compte tenu des D.T.S. $E(\theta)$ (§ IV. 1. 3) des différents modèles par l'intégrale de convolution :

$$C_2(\theta) = \int_0^\theta E(\theta - \lambda) \cdot C_1(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

Ces calculs n'ont pu être réalisés pratiquement que pour les modèles P.D. et P.E. Nous présentons sur les figures VII.1 - VII.3 les convolutions relatives aux expériences précisées ci-dessus. Si nous comparons les figures VII.1, VII.2a et VII.3 qui correspondent toutes à des expériences effectuées avant la zone de charge ou en écoulement gazeux monophasé, nous constatons que les modèles P.D. et P.E. s'appliquent d'autant moins bien que le débit liquide est plus grand. Pour $L = 6,5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$, nous avons trois situations de fonctionnement, une avant la zone de charge (figure VII.2a), une dans la zone de charge (figure VII.2b) et une au voisinage de l'engorgement (figure VII.2c). On constate en comparant ces trois figures que les modèles s'appliquent d'autant moins bien que l'on est plus près de l'engorgement, néanmoins l'accord dans la zone de charge reste correct.

D'une manière générale, le modèle P.E. semble s'appliquer mieux que le modèle P.D. car ses deux paramètres lui donnent une certaine souplesse d'adaptation. Si nous considérons enfin les valeurs de T (tableau I), elles s'écartent d'autant plus de l'unité que L est grand ou que l'on est proche de l'engorgement. Cette constatation est à rapprocher d'un accroissement des queues de distribution que le modèle P.D. est incapable de représenter correctement.

VII. 2. Evaluation des moments centrés.

Il est possible de comparer les écarts types des distributions expérimentales et les écarts types recalculés à partir des expressions théoriques du § IV. 3. 1. et des valeurs optimisées des paramètres ; il serait illusoire de vouloir calculer en pratique les moments d'ordre supérieur à deux.

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau II

L kg/m ² .sec	G Kg/m ² .sec	$\Delta \sigma^2$ expérimental	$\Delta \sigma^2$ recalculé		
			Modèle P.D.	Modèle P.E.	Modèle P.D.E.
garnissage sec	0,043	0,005622	0,005797	—	—
2,3	0,267	0,02384	0,01429	0,02165	0,02400
6,5	0,049	0,02869	0,01974	0,02726	0,02842
	0,552	0,1052	0,02605	0,07999	0,09848
	0,588	0,3258	0,04106	0,2502	0,3593
10,5	0,069	0,07790	0,03842	0,07002	0,07693
14,0	0,083	0,1920	0,07683	0,1698	0,1890

Tableau II

L'examen du tableau II montre que dans tous les cas le $\Delta \sigma^2$ recalculé à partir des données du modèle P.D.E. est pratiquement identique au $\Delta \sigma^2$ expérimental. Cette constatation justifie en partie et à posteriori le choix des valeurs de s. Ces valeurs sont suffisamment petites pour ne pas détruire totalement l'information fournie par les queues de distribution, sinon on observera une divergence notable entre les valeurs expérimentales et recalculées de $\Delta \sigma^2$. Il est également possible de conclure que la représentativité mathématique du modèle P.D.E. est correcte, au moins au niveau des moments d'ordre deux.

Pour les modèles P.E. et P.D. la divergence notable entre les valeurs de $\Delta \sigma^2$ expérimentales et recalculées va s'amplifiant au fur et à mesure que le modèle est moins représentatif des résultats expérimentaux. Dès lors, l'examen du tableau II conduit aux conclusions déjà développées au § précédent.

VII. 3. Calcul du coefficient de corrélation linéaire et de la fonction d'erreur A

VII. 3. 1. Cas des modèles P.D. et P.E.

La recherche des paramètres des modèles P.D. et P.E. s'effectue

en optimisant par la méthode des Moindres Carrés une relation du type (§ V. 2.).

$$F_1 = f_1, F_2 + f_2 \tag{2}$$

Dans le cas précis des modèles P.D. et P.E., F_1 et F_2 sont calculés uniquement à partir des données expérimentales tandis que f_1 et f_2 ne dépendent que des paramètres des modèles. On peut donc définir un coefficient de corrélation linéaire :

$$\rho = \frac{\overline{F_1 \cdot F_2} - \overline{F_1} \cdot \overline{F_2}}{\sigma_{F_1} \cdot \sigma_{F_2}} \tag{3}$$

Les valeurs de ρ et de A obtenues, pour les expériences particulières choisies, sont rassemblées dans le tableau III, tandis que nous produisons en figures VII.4 et VII.5 les droites des moindres carrés pour $L = 6,5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ et $G = 0,049$ et $0,588 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$

L kg/m ² . sec	G kg/m ² . sec	Coefficient de corrélation ρ		Fonction d'erreur A.10 ⁵	
		Modèle P.D.	Modèle P.E.	Modèle P.D.	Modèle P.E.
garnissage sec	0,043	1,00000	—	0,021	—
2,3	0,267	1,00000	1,0000	0,82	0,31
6,5	0,049	0,99999	0,9999	163	11,8
	0,552	0,99997	0,9963	395	225
	0,588	0,99991	0,9897	8630	1210
10,5	0,069	0,99999	0,9994	122	140
14,0	0,083	0,99994	0,9990	4760	424

Tableau III

Nous constatons sur les figures VII.4 et VII.5 que l'alignement reste correct dans tous les cas et le tableau III montre que le coefficient de corrélation linéaire est un paramètre très inerte, notamment dans le cas de l'optimisation du modèle P.D. Il ne saurait donc être question de discuter l'accord avec l'expérience à partir des valeurs prises par ρ . Par contre la fonction d'erreur A varie très rapidement et semble constituer une bonne

base de discussion. Si nous comparons les valeurs de A du Tableau III aux convolutions (figure VII.1 - VII.3) nous constatons que les conclusions que l'on peut en déduire sont semblables. De plus l'accord entre la courbe recalculée et la courbe expérimentale reste bon tant que $A \leq 10^{-4}$ environ.

VII. 3. 2. Cas du modèle P.D.E.

Dans le cas de l'optimisation du modèle P.D.E., le problème se pose de manière un peu différente dans la mesure où A n'est pas seulement un critère de qualité mais aussi le critère de choix de la meilleure solution P, N, φ . Précisons d'ailleurs que nous n'avons pas recherché précisément cette meilleure solution dans la mesure où nous avons fait varier P avec un pas de 2 unités, mais comme nous le verrons la solution réelle est très voisine. La précision sur le nombre de Péclet est de l'ordre de 1 unité et la précision sur N et φ est largement supérieure à ce que peut laisser espérer la reproductibilité des mesures.

Nous indiquons dans le tableau IV les valeurs de ρ et de A obtenues pour les expériences choisies et les solutions P, N, φ retenues.

L $\text{kg/m}^2 \cdot \text{sec}$	G $\text{kg/m}^2 \cdot \text{sec}$	ρ	$A \cdot 10^5$
2,3	0,267	0,99994	0,15
6,5	0,049	0,99999	0,11
	0,552	0,99950	3,86
	0,588	0,99995	0,14
10,5	0,069	0,99989	0,62
14,0	0,083	0,99984	1,59

Tableau IV

Nous avons porté sur les figures VII.6 et VII.7 l'évolution de A et des paramètres N et φ en fonction de P pour $L = 6,5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ et $G = 0,049$ et $0,552 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$. Nous constatons que le minimum de A est très accusé et ne laisse aucune ambiguïté sur le choix des paramètres par la technique que nous avons choisie. Nous observons également une évolution assez rapide des paramètres N et φ avec P .

Il est également utile de remarquer que les moments centrés d'ordre 2 et 3 sont assez stables au voisinage du minimum de A. Nous obtenons par exemple les valeurs suivantes pour $L = 6,5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ et $G = 0,049 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ respectivement pour $\Delta \sigma^2$, γ_1 et γ_2 :

$A \cdot 10^5$	P	φ	N	$\Delta \sigma^2$	γ_1	γ_2
2,21	160	0,95666	0,23190	0,02870	20,89	8,89
0,11	184	0,94339	0,36503	0,02842	18,99	6,99
3,89	240	0,92025	0,64135	0,02817	17,14	5,01

CONCLUSIONS

Lorsqu'il n'est pas possible de calculer l'intégrale de convolution, il semble que la valeur de la fonction d'erreur A soit susceptible de rendre compte de l'accord entre le modèle optimisé et l'expérience. Cet accord serait significatif pour $A < 10^{-4}$ environ et lors de l'application du modèle P.D.E. à nos expériences, nous avons toujours trouvé $A < 10^{-4}$ et très souvent de l'ordre de 10^{-6} . Nous pouvons donc admettre que le modèle P.D.E. optimisé par la technique originale que nous avons décrite rend bien compte des D.T.S. expérimentales et permet de visualiser ces dernières lorsque la délicate opération de déconvolution des deux signaux expérimentaux n'est pas facilement réalisable.

Il est donc possible de visualiser l'influence du débit liquide sur les D.T.S. pour les trois garnissages expérimentés et pour des conditions de fonctionnement usuelles. Nous reportons à cet effet en figure VII.8 les D.T.S. du modèle P.D.E. avec les valeurs moyennes des paramètres obtenues à partir du tableau II du chapitre VI.

Nous constatons, comme pouvaient d'ailleurs le laisser prévoir les valeurs des paramètres, que lorsque L croît, les pics s'affaiblissent et se déplacent vers l'origine tandis que les queues de distribution prennent de plus en plus d'importance.

NOTATIONS DU CHAPITRE VII

A	: Fonction d'erreur
$C_1(\theta), C_2(\theta)$	: Signaux réduits d' "entrée" et de "sortie"
G	: Débit gazeux, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{sec}$
$G(s)$	: Fonction de transfert théorique
$E(s)$	: Fonction de transfert expérimentale
$E(\theta)$	: Distribution des temps de séjour théorique
F_1, F_2, f_1, f_2	: Fonctions définies au chapitre VI
L	: Débit liquide, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{sec}$
N	: Nombre d'unités de transfert entre fraction statique et dynamique
P	: Nombre de Péclet de la fraction dynamique
s	: Variable de Laplace

Lettres grecques :

$\Delta \sigma^2$	: Différence des écarts types des distributions expérimentales
γ_1	: "Assymétrie" des distributions (défini au chapitre IV)
γ_2	: "Cassure" des distributions (défini au chapitre IV)
θ	: Temps réduit
λ	: Variable d'intégration
φ	: Fraction de fluide dynamique
$\sigma_{F_1}, \sigma_{F_2}$	: Ecarts types définis sur les fonction F_1 ou F_2
τ	: Temps de passage dans la section de mesure, sec.

VIII INFLUENCE DE LA DISPERSION AXIALE SUR L'EFFICACITE
DU TRANSFERT DE MATIERE DANS UNE COLONNE A GARNISSAGE
ARRÊTÉ OU NOYÉ

INTRODUCTION

VIII.1. RAPPELS THEORIQUES

VIII.2. APPLICATION AUX RESULTATS DE TRANSFERT DE MATIERE

VIII.2.1. Résultats de distribution de temps de séjour
nécessaires à l'étude

VIII.2.1.1. Dispersion dans la phase liquide

VIII.2.1.2. Dispersion dans la phase gazeuse

VIII.2.2. Evaluation des Hauteurs d'Unités de Transfert et
de Dispersion

VIII.2.3. Comparaison des profils de concentration théoriques
dans les hypothèses respectives de l'écoulement
Piston-Diffusionnel.

VIII.2.4. Comparaison des coefficients de transfert et des
aires interfaciales dans les états noyés et arrosés.

VIII.3. DISCUSSION DES RESULTATS

CONCLUSION

VIII - INFLUENCE DE LA DISPERSION AXIALE SUR L'EFFICACITE DU TRANSFERT DE MATIERE DANS UNE COLONNE A GARNISSAGE ARROSE OU NOYE

L'influence néfaste de la dispersion axiale sur l'efficacité des réacteurs tubulaires de l'industrie chimique, (absorbeurs, extracteurs, réacteurs chimiques et plus généralement de bon nombre d'échangeurs de matière ou de chaleur) est maintenant généralement admise [1 - 13]

L'étude de la Distribution des Temps de séjour des éléments des phases en présence permet d'accéder à la dispersion axiale et fournit de plus d'importants renseignements sur la texture et éventuellement sur la distribution des fluides par l'intermédiaire de modèles plus ou moins élaborés [14 - 15]. Après avoir vu dans les chapitres précédents, les méthodes de mesure, d'interprétation et de vérification de la D.T.S., il convient d'utiliser de façon pratique et concrète l'ensemble de ces résultats.

Dans le cas des écoulements diphasés et dans l'hypothèse simple de l'écoulement Piston-Diffusionnel pour les deux phases, SLEICHER [2] et STERNERDING et ZUIDERWEG [16] présentent des solutions approchées qui permettent de séparer les Hauteurs d'Unités de Transfert en deux termes dont l'un tient compte uniquement du transfert de matière proprement dit, et l'autre de la dispersion. MIYAUCHI et Coll. [1 - 4 - 5] proposent, eux, une solution exacte mais complexe des équations régissant le phénomène. Les bases de cette théorie, sous des formes diverses, ont été confrontées à l'expérience dans le cas de transferts de matière ou de chaleur, soit en négligeant tout d'abord la dispersion dans l'une des phases [17 - 23], soit en tenant compte de la dispersion dans les deux phases [24]. Certains auteurs ont pu même obtenir une coïncidence satisfaisante entre les profils de température ou de concentration théoriques et expérimentaux [21, 23, 24].

Afin d'évaluer l'influence de la dispersion dans les deux phases sur l'efficacité du transfert de matière, le but du présent chapitre est d'appliquer la théorie de MIYAUCHI et Coll. aux résultats expérimentaux de PEXIDR et Coll. [25] portant sur l'absorption de CO_2 par l'eau dans une colonne garnie d'anneaux Raschig fonctionnant à contre-courant, à l'état noyé ou arrosé. Cette étude permet en outre une discrimination plus poussée entre les efficacités respectives de ces deux cas de fonctionnement.

VIII. 1. Rappels théoriques

Les bilans de CO_2 en phase gazeuse et en phase liquide sont, avec les hypothèses de l'écoulement piston-diffusionnel dans les deux phases :

$$D_G \frac{d^2 c_G}{dz^2} - U_G \frac{dc_G}{dz} - K_G a \left[c_G - (q + m c_L) \right] = 0 \quad (1)$$

$$D_L \frac{d^2 c_L}{dz^2} + U_L \frac{dc_L}{dz} + K_G a \left[c_G - (q + m c_L) \right] = 0$$

Avec $i = L, G$ il est possible d'introduire les variables adimensionnelles suivantes :

Les concentrations réduites :

$$C_i = \frac{c_i}{c_{GO}} \quad , \quad c_{GO} \text{ étant la concentration } \text{CO}_2 \text{ du gaz à l'entrée de la colonne.}$$

Les nombres de Péclet de chaque phase :

$$P_i = \frac{U_i Z}{D_i}$$

Le nombre d'unités de transfert :

$$(NUT_G)_V = \frac{K_G a Z}{U_G}$$

Le système d'équation (1) peut alors s'écrire sous forme adimensionnelle :

$$\frac{1}{P_G} \frac{d^2 C_G}{dx^2} - \frac{dC_G}{dx} - (NUT_G)_V \left[C_G - (Q + m C_Y) \right] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{1}{P_L} \frac{d^2 C_L}{dx^2} + \frac{dC_L}{dx} + (NUT_L)_V \left[C_G - (Q + m C_Y) \right] = 0$$

avec les conditions aux limites (notations de la figure VIII.1)

$$\begin{aligned} z = 0 \quad & - \frac{1}{P_G} \left(\frac{dC_G}{dx} \right) = 1 - C_{GO} \quad , \quad - \left(\frac{dC_L}{dx} \right) = 0 \\ z = 1 \quad & - \left(\frac{dC_G}{dx} \right) = 0 \quad , \quad - \frac{1}{P_L} \left(\frac{dC_L}{dx} \right) = C_{L1} - C_{L1}^+ \end{aligned} \quad (3)$$

MIYAUCHI et VERMEULEN [1] ont proposé la solution exacte du système d'équations (2) compte tenu des conditions (3). Comme cette solution est assez complexe (il est facile de voir qu'il s'agit en fait d'une combinaison linéaire de quatre exponentielles) et d'une utilisation peu commode, ces auteurs ont également proposé une méthode approximative mais pratique pour séparer les phénomènes de dispersion et de transfert, méthode que nous allons rappeler succinctement pour l'appliquer ensuite aux expériences de PEXIDR et Coll.

Si nous appelons simplement C_{G0} et C_{G1} les concentrations en CO_2 de la phase gazeuse à l'entrée et à la sortie de la colonne, nous pourrions définir :

l'efficacité du transfert :

$$\Psi = \frac{C_{G0} - C_{G1}}{C_{G0} - C_{G1}^*} \quad (4)$$

la droite d'équilibre :

$$C_G^* = mC_L \quad (5)$$

le facteur d'extraction :

$$\Lambda = m \frac{U_G}{U_L} \quad (6)$$

Nous définissons ensuite :

- la Hauteur d'Unité de Transfert apparente,

$$(HUT_G)_P = \frac{\Lambda - 1}{\text{Log} \frac{1-\Psi}{1-\Lambda\Psi}} \cdot Z \quad (7)$$

fondée sur l'hypothèse de l'écoulement piston dans les deux phases [26-27] et qui est celle que l'on calcule généralement à partir des résultats expérimentaux.

- la Hauteur d'Unité de Transfert vraie,

$$(HUT_G)_V = \frac{U_G}{K_G a} \quad (8)$$

fondée sur la définition originale de CHILTON et COLBURN [28] et définie comme le rapport du débit volumétrique par unité de surface de colonne et du véritable coefficient de transfert de matière.

- la Hauteur d'Unité de Dispersion [29]

$$HUD_G = (HUT_G)_P - (HUT_G)_V \quad (9)$$

On peut présenter de même les nombres d'unités correspondants

- le Nombre d'Unités de Transfert apparent :

$$(NUT_G)_P = \frac{Z}{(HUT_G)_P} \quad (10)$$

- le Nombre d'Unités de Transfert vrai :

$$(NUT_G)_V = \frac{Z}{(HUT_G)_P} \quad (11)$$

- le Nombre d'Unités de Dispersion :

$$NUD_G = \frac{Z}{HUD_G} \quad (12)$$

Pour obtenir une excellente approximation des résultats fournis par la solution exacte de la théorie rigoureuse, un regroupement empirique des variables indépendantes peut s'effectuer de la manière suivante [1 - 4] :

$$PB = \left(\frac{\Lambda}{f_G P_G} + \frac{1}{f_L P_L} \right)^{-1} \quad (13)$$

$$NUD_G = \frac{\text{Log } \Lambda}{\Lambda - 1} \bar{\varphi} + PB \quad (14)$$

$$f_G = \frac{(NUT_G)_V + 6,8 \Lambda^{-0,5}}{(NUT_G)_V + 6,8 \Lambda^{-1,5}} \quad (15)$$

$$f_L = \frac{(NUT_G)_V + 6,8 \Lambda^{-0,5}}{(NUT_G)_V + 6,8 \Lambda^{+0,5}} \quad (16)$$

$$\bar{\varphi} = 1 - \frac{0,050}{[\Lambda(NUT_G)_V]^{0,5} (PB)^{0,25}} \quad (17)$$

L'application de ces relations est limitée à la région où $\bar{\varphi}$ est positif. En fait, les valeurs que nous avons pu observer pour $\bar{\varphi}$ sont toujours supérieures à 0,95.

Lorsque $\Lambda \rightarrow 1$

$$NUD_G \rightarrow \bar{\varphi} + PB \quad (18)$$

La résolution de ce système d'équation qui permet d'obtenir $(NUT_G)_V$ lorsque l'on connaît Λ , P_G , P_L et $(NUT_G)_P$ implique une succession d'itérations à partir d'une valeur initiale de $(NUT_G)_V$. Pourvu que la

valeur de départ choisie ne s'éloigne pas trop du résultat final, le système converge très vite et deux ou trois itérations suffisent pour obtenir deux valeurs successives de $(NUT_G)_V$ différant de $2 \cdot 10^{-3}$.

Notons que toute cette théorie suppose la constance des paramètres Λ , P_G et P_L le long de la colonne.

VIII. 2. Application aux résultats de transfert de matière

Les travaux de PEXIDR et Coll. [25] ont porté sur l'efficacité de l'absorption de CO_2 par l'eau dans une colonne de 10 cm de diamètre garnie d'anneaux Raschig de 6,4 et 10,3 mm (garnissages et corps de colonne analogues à ceux que nous avons nous même utilisés) fonctionnant à contre courant à l'état noyé ou arrosé. On trouvera dans le tableau I les principales caractéristiques des garnissages, colonne et fluides utilisés, α_{st} représente la rétention statique du gaz, en pourcentage de porosité du garnissage, qui subsiste lorsque le débit gazeux est annulé.

d $10^{-3}m$	ag m^{-1}	ϵ %	β_c %	α_{st} %	Z m	L $kg/m^2 \cdot sec$	G $kg/m^2 \cdot sec$
6,4	2818	70	3,8	10,1	1,75	0 - 16	0 - 0,1
10,3	1360	69	3,9	5,6	1,75	0 - 17,5	0 - 0,1

Tableau I

La teneur en CO_2 du gaz entrant dans l'appareil était environ de 4 % et l'efficacité du transfert a été évaluée à partir d'analyses effectuées dans la phase gazeuse à l'entrée et à la sortie de la colonne.

Nous utiliserons ici les résultats relatifs aux débits $L = 6,5$; 11,2 et 16 $kg/m^2 \cdot sec$ pour les anneaux de 6,4 mm et $L = 6,95$; 11,1 $kg/m^2 \cdot sec$ pour les anneaux de 10,3 mm respectivement en colonne arrosée et noyée. Les débits gazeux sont compris entre 0,003 et 0,1 $kg/m^2 \cdot sec$. Tous les états de fonctionnement considérés se situent avant la zone de charge.

VIII. 2. 1. Résultats de distribution de temps de séjour nécessaires à l'étude.

Les résultats de la littérature sont en général présentés sous forme d'un critère de Bodenstein Bo que l'on peut relier au nombre

de Péclet caractérisant la colonne par :

$$P = \frac{uZ}{D} = \frac{Z}{d} Bo$$

VIII. 2. 1. 1. Dispersion dans la phase liquide

On trouvera dans le tableau II les références et les méthodes employées pour déterminer les valeurs de Bo_L que nous avons utilisées dans cette étude. Notons que tous ces résultats ont été obtenus pour les mêmes fluides que ceux des expériences de transfert de matière de PEXIDR et Co. c'est-à-dire l'eau et l'air ; par mesure de conductibilité électrique et calcul des moments d'ordre deux.

Etat	Diamètre des garnissages de cette étude $d \cdot 10^{-3} m$	Références	Dispositif Expérimental			
			Diamètre de colonne $10^{-2} m$	Hauteur de mesure $Z, 10^{-2} m$	Diamètre des anneaux de la littérature $10^{-3} m$	Porosité de garnissage ϵ
ARROSE	10,3	[14]	10	157	10,3	0,69
	6,4	[15]		163	6,4	0,70
		[30]				
NOYE	10,3	[31]	40,5	152 305	12,7	0,63
	6,4	[32]	5,1	—	6,35	0,71
		[33]				

Tableau II

En colonne arrosée, nous avons utilisé les résultats de VAN SWAAIJ et Coll. obtenus dans notre laboratoire sur le type même de colonne ayant servi pour les expériences d'absorption. Les valeurs de Bo_L de ces auteurs sont d'ailleurs en bon accord avec une relation générale récemment établie par MICHELL et FURZER entre Bo , Ga et Re_L [34].

$$Bo_L = 4,3 (Re_L)^{\frac{1}{2}} (Ga)^{-1/3}$$

avec $Re_L = \frac{Ld}{\eta_L}$

$$Ga = \frac{d^3 g \rho_L^2}{\eta_L^2}$$

Peu d'auteurs se sont attachés à l'étude de la dispersion du liquide dans les colonnes noyées à contre-courant et nous avons dû utiliser deux relations qui semblent assez générales : l'une établie par WEBER [32] pour des anneaux Raschig de $\frac{1}{2}$ de pouce, l'autre par HOOGENDORN et LIPS [31] pour des anneaux Raschig de $\frac{1}{2}$ pouce, bien que leurs expériences n'aient été réalisées que pour des débits liquides relativement faibles ($L \leq 2,3 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$). Comme nous le verrons par la suite, la dispersion dans le liquide n'est pas généralement prépondérante et l'on peut, sans inconvénients accepter une certaine imprécision sur ce paramètre.

Les courbes de HOOGENDORN et LIPS et WEBER relient le groupe $u_G d/D_L$ et la fraction de volume occupée par le gaz $\epsilon \propto \alpha_d$ (fig. VIII.2). Connaissant u_G , d et α_d , nous pouvons déduire le coefficient de dispersion du liquide D_L et donc les critères P_L pour la colonne. Sur la figure VIII.3 nous avons porté les taux de rétention dynamique du gaz α_d obtenus à partir de nos mesures de distribution de temps de séjour en phase gazeuse en colonne noyée et utilisés pour l'exploitation des précédentes relations. Notons que ces valeurs de α_d sont en bon accord avec celles obtenues par les mesures volumétriques de PEXIDR et Coll.

VIII. 2. 1. 2. Dispersion dans la phase gazeuse

En colonne arrosée, nous avons utilisé les résultats de l'étude que nous avons décrite en admettant que les résultats obtenus pour G de l'ordre de $0,01 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ étaient encore utilisables jusqu'à $G = 0,003 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$, hypothèse qui nous semble raisonnable compte tenu de quelques vérifications que nous avons effectuées.

En colonne noyée, une étude très complète a été effectuée par CARLETON et Coll. [35 - 38]. La comparaison de ces résultats avec ceux que nous avons nous-même obtenus (dans les mêmes conditions géométriques que lors de l'étude arrosée) est reportée sur la figure VIII.4 sous forme d'un critère de Bodenstein Bo_G conventionnel en fonction des débits G . Nous constatons un bon accord entre les résultats de CARLETON et Coll. et les nôtres et vérifions que Bo_G pour un garnissage et un diamètre de colonne donnés, ne dépend pratiquement que du débit gazeux.

De l'ensemble des résultats expérimentaux de dispersion en colonne arrosée ou en colonne noyée, nous retiendrons d'une façon générale que les critères de Péclet ne dépendent en première approximation que du débit de la phase dispersée.

VIII. 2. 2. Evaluation des Hauteurs d'Unités de Transfert et de Dispersion

Sur les figures VIII.5 et VIII.6 pour les anneaux de 6,4 mm, VIII.7 et VIII.8 pour les anneaux de 10,3 mm, nous avons porté les variations en fonction de G des facteurs d'extraction Λ , des Hauteurs d'Unités de transfert apparentes $(HUT_G)_P$ mesurées expérimentalement et des Hauteurs d'Unités de Dispersion HUD_G calculées par la méthode itérative du § VIII.1. Les Hauteurs d'Unités de Transfert vraies $(HUT_G)_V$ se déduisant de l'équation (9). Afin d'isoler l'influence de la dispersion dans la phase gazeuse nous avons présenté également les Hauteurs de Dispersion hypothétiques $(HUD_G)_{P_L^\infty}$ calculées en négligeant la dispersion dans la phase liquide.

Les grandeurs même des critères de Péclet rendent compte qualitativement de l'influence de la dispersion sur les Hauteurs d'Unités de Transfert. Plus le critère de Péclet est grand, plus l'influence de la dispersion dans la phase correspondante est faible. Cette observation reste valable pour les influences relatives des dispersions dans chacune des phases. Si nous choisissons par exemple $(HUT_G)_P = 1$ m (Tableau III et figure 5 à 14) nous observons que l'écart relatif entre HUD_G et $(HUD_G)_{P_L^\infty}$ diminue au fur et à mesure que la dispersion décroît dans la phase liquide. Donc, pour les grands débits liquides, cas pratique industriellement, l'influence de la dispersion dans la phase liquide, relativement faible, disparaît totalement et il ne subsiste plus que l'effet de la dispersion en phase gazeuse (figure VIII.5c et VIII.6c). Il apparaît ainsi que l'influence de la dispersion dans la phase liquide n'est pas toujours prédominante comme on l'admet généralement. Cette règle empirique ne serait guère vérifiée qu'aux faibles débits liquides et en colonne arrosée, où le liquide est vraiment à l'état de phase dispersée, tout au moins pour les diamètres de garnissage expérimentés.

Pour mieux visualiser la participation de HUD_G à $(HUT_G)_V$, nous avons défini un facteur δ par :

$$(HUT_G)_P = (1 + \delta)(HUT_G)_V$$

soit

$$\delta = \frac{(HUT_G)_P - (HUT_G)_V}{(HUT_G)_V} = \frac{HUD_G}{(HUT_G)_V} \quad (19)$$

Ce facteur traduit directement l'influence de la dispersion sur les Hauteurs d'Unités de Transfert.

d 10^{-3}_m	Etat	L $kg/m^2 \cdot sec$	P_G	P_L	$(HUT_G)_P$ 10^{-2}_m	HUD_G 10^{-2}_m	$(HUD_G)_{P_{L\infty}}$ 10^{-2}_m	Λ	δ
6,4	ARROSE	6,5	88,5	83	100	5,8	2,7	1,9	0,06
		11,2	32,0	119		7,3	5,9	1,2	0,09
		16,0	11,5	155		15,5	15,5	0,98	0,19
	NOYE	6,5	9,2	93		35,0	30,0	2,8	0,55
		11,2	10,2	160		26,0	25,0	2,2	0,34
		16,0	10,2	229		18,0	18,0	1,2	0,23
10,3	ARROSE	6,95	72,6	33,8		8,2	2,6	1,3	0,09
		11,11	35,0	44,6		9,0	5,0	1,1	0,10
	NOYE	6,95	13,1	59		34,0	26,0	3,9	0,52
		11,11	14,0	130		26,4	22,7	3,4	0,36

Tableau III

En comparant les résultats du tableau III, on constate que les valeurs de δ correspondant à l'état noyé sont trois à cinq fois plus grandes que celles correspondant à l'état arrosé, ce qui apparaît clairement sur la figure VIII.9 représentant δ en fonction de Λ . L'ordre de grandeur des critères de Péclét en phase gazeuse laissait d'ailleurs prévoir ce résultat, dans la mesure où la dispersion dans la phase liquide peut être négligée.

De plus, si le facteur d'extraction est voisin de l'unité (c'est en pratique la valeur intéressante de ce paramètre), δ varie de 0,1 à 0,2 pour l'état arrosé, ce qui serait à la limite négligeable étant donné la confiance que l'on peut accorder aux résultats de la littérature, mais il varie de 0,3 à 0,9 pour l'état noyé, ce qui est assez considérable. Donc, l'hypothèse de l'écoulement piston pourrait conduire, dans le cas du fonctionnement à l'état noyé à des écarts de l'ordre de 100 % avec les résultats obtenus à partir de l'hypothèse de l'écoulement Piston-Diffusionnel dans les deux phases.

VIII. 2. 3. Comparaison des profils de concentrations théoriques dans les hypothèses respectives de l'écoulement Piston et de l'écoulement Piston Diffusionnel

Nous avons porté sur les figures VIII.10 à VIII.13 les profils de concentrations calculés à partir des équations de MIYAUCHI et Coll. [1] et des valeurs de $(NUT_G)_P$ expérimentales et $(NUT_G)_V$ calculées, pour $\Lambda = 0,5$ - 1 et 2, dans le cas des anneaux de 6,4 mm. Nous nous sommes limités respectivement pour les états noyé et arrosé aux débits liquides $L = 6,5$ et $16 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec.}$

Nous distinguons nettement sur l'ensemble de ces figures la réduction de la force motrice $(C_G - mC_L)$ introduite par la dispersion (trait plein) par rapport à celle que l'on aurait si l'écoulement était piston (trait discontinu), ainsi que les sauts de concentrations en phase gazeuse ($x = 0$) ; les sauts de concentrations de la phase liquide ($x = 1$) sont généralement moins nets dans la mesure où la dispersion dans la phase liquide est relativement négligeable. Nous sommes amenés d'autre part aux mêmes conclusions qu'au paragraphe précédent ; la dispersion intervient peu à l'état arrosé pour les faibles débits liquides dans la mesure où les profils de concentrations calculés avec les hypothèses de l'écoulement Piston ou avec celles de l'écoulement Piston Diffusionnel sont peu différents (fig. VIII.10). Il n'en est plus de même pour les grands débits liquides à l'état arrosé (fig. VIII.11) ou pour l'état noyé (fig. VIII.12 et VIII.13) ou, le plus souvent la dispersion dans la phase gazeuse est prépondérante (grands écarts entre les deux profils de concentration de la phase gazeuse). Dans ce dernier cas il est possible de considérer pratiquement que la dispersion dans la phase liquide est nulle ($P_L \rightarrow \infty$). Comme le montre la figure VIII.14 il est pratiquement impossible de faire la distinction entre les profils calculés d'une part avec $(NUT_G)_V$, P_G et P_L fini et avec $(NUT_G)_V$, $P_{L\infty}$, P_G fini et $P_L \rightarrow \infty$ d'autre part, pourvu que P_G soit environ 10 fois plus faible que $P_{L\infty}$.

VIII. 2. 4. Comparaison des coefficients de transfert et des aires interfaciales dans les états noyés et arrosés

Nous avons jusqu'ici discuté l'influence de la dispersion sur les Hauteurs d'Unités de Transfert, ce qui ne met pas très bien en évidence

les avantages respectifs des états noyé et arrosé. Un paramètre qui reflète beaucoup mieux les performances respectives des deux états est le coefficient de transfert de matière global du liquide : $k_L a$.

Il existe, pour la phase liquide, une relation symétrique de la relation (8) :

$$(HUT_L)_V = \frac{U_L}{k_L a} \quad (20)$$

Nous pouvons alors, en accord avec ce qui précède, considérer deux valeurs de $k_L a$. L'une de ces valeurs sera une valeur apparente obtenue à partir de l'hypothèse de l'écoulement Piston pour les deux phases :

$$(k_L a)_P = \Lambda \cdot \frac{U_L}{(HUT_G)_P} \quad (21)$$

C'est le paramètre présenté généralement par les auteurs qui étudient l'absorption gaz-liquide.

L'autre valeur sera une valeur "vraie", qui ne tient compte que du transfert proprement dit :

$$(k_L a)_V = \Lambda \cdot \frac{U_L}{(HUT_G)_V} = (k_L a)_P \frac{(HUT_G)_P}{(HUT_G)_V} = (1 + \delta)(k_L a)_P \quad (22)$$

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure VIII.15 les variations de $(k_L a)_P$ et $(k_L a)_V$ en fonction du débit gazeux G pour les débits $L = 16 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ pour les anneaux de 6,4 mm et $L = 11,1 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ pour les anneaux de 10,3 mm. Comme le laissaient prévoir les valeurs de δ représentées sur la figure VIII.9, $(k_L a)_V$ et $(k_L a)_P$ peuvent différer notablement l'un de l'autre.

Moyennant une hypothèse, il est possible de pousser nos investigations plus loin. Si nous séparons dans le produit $k_L a$ les deux paramètres k_L et a , le premier dépend surtout en principe des caractéristiques physico-chimiques du système expérimenté [41]. Si l'on suppose que k_L change peu lors du passage de l'état arrosé à l'état noyé, le rapport R des coefficients $(k_L a)_V$ obtenus pour les débits L et G donnés, respectivement à l'état noyé et à l'état arrosé, fournit une comparaison des aires interfaciales efficaces des deux états (figure VIII.16 a).

Ainsi nous constatons pour les anneaux de 6,4 mm que :

- pour un débit liquide L constant et aux faibles débits

gazeux, R est inférieur à l'unité. En effet, dans ce cas, le taux de rétention du gaz de la colonne noyée est faible (fig. VIII.3), avec à la limite $\alpha \neq 0$ pour $G = 0$, donc l'aire interfaciale est petite, et inférieure à celle de la colonne arrosée qui dépend essentiellement du taux de rétention β du liquide (fonction pour deux fluides et un garnissage donnés uniquement de L avant la zone de charge).

- pour des débits gazeux supérieurs à $0,1 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ environ, R devient supérieur à l'unité et croît avec G . Ce résultat est en accord avec le fait que l'aire interfaciale de la colonne noyée évolue proportionnellement au taux de rétention du gaz, le diamètre apparent des bulles de gaz restant pratiquement constant [25] tandis que le taux de rétention de la colonne arrosée varie peu avec G , donc que l'aire interfaciale de la colonne arrosée évolue peu.

- pour la valeur unitaire du coefficient d'extraction, les valeurs de $(k_L a)_V$ correspondant à l'état noyé sont supérieures de 30 à 80 % aux valeurs correspondant à l'état arrosé. Comme le rapport des valeurs apparentes $(k_L a)_P$ varie dans le même temps entre 0,8 et 1,3 (fig. VIII.16b), on constate que les phénomènes de dispersion occasionnent une grande perte de l'efficacité que l'on pourrait attendre de la colonne noyée.

Pour les anneaux de 10,3 mm, dans le domaine des débits étudiés, l'aire interfaciale correspondant au garnissage noyé reste pratiquement toujours supérieure à celle du garnissage arrosé. Ce résultat est logique si nous considérons que les taux de rétentions et les diamètres apparents des bulles de gaz de la colonne noyée sont relativement peu différents des précédents [25], c'est-à-dire que l'aire interfaciale varie peu pour la colonne noyée lors du passage des anneaux de 6,4 mm à ceux de 10,3 mm, tandis qu'en colonne arrosée, l'aire interfaciale varie dans le même sens que l'aire spécifique du garnissage qui est environ deux fois plus petite pour les anneaux de 10,3 mm que pour ceux de 6,4 mm.

Enfin, on remarque sur la figure VIII.16a que le rapport R augmente avec le diamètre du garnissage, c'est-à-dire que l'on pourrait croire en extrapolant que plus le diamètre de garnissage est grand, plus le fonctionnement en colonne noyée est avantageux. Toutefois le cas extrême

de cette extrapolation est la colonne à bulle sans garnissage et il est bien connu que ce type de fonctionnement est peu efficace à cause des phénomènes de dispersion [36 - 38]. C'est donc qu'il existe, pour le fonctionnement en colonne noyée, une valeur optimale du diamètre de garnissage qui serait intéressant de déterminer par des recherches orientées dans cette direction.

VIII. 3. Discussion des résultats

Nous venons de voir comment il était possible de discuter de manière assez approfondie l'influence de la dispersion axiale sur l'efficacité d'une colonne à garnissage pour absorption gaz-liquide. Cette discussion ne nécessite à priori que des résultats expérimentaux dissociés, c'est-à-dire d'une part les concentrations d'entrées et de sorties et d'autre part des expériences de distributions des temps de séjour qui fournissent les caractéristiques dispersives des écoulements liquides et gazeux. Il semble bien, que la réalité soit moins simple lorsque l'on examine plus en détail les travaux de certains auteurs.

BRITTAN et WOODBURN [21, 23] ont étudié l'absorption de CO_2 par l'eau pure d'un mélange $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ dans une colonne de 3 in. 5/8 de diamètre garnie sur une hauteur de 34,75 in. d'anneaux Raschig de 3/8 in. fonctionnant à l'état arrosé. L variant de 7,5 à 12,5 $\text{kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ et G de 0,005 à 0,013 $\text{kg/m}^2 \cdot \text{sec}$. Négligeant l'influence de la dispersion dans la phase liquide, les auteurs ont déterminé à partir des profils de concentration relevés dans la phase gazeuse le critère de Péclet relatif à cette phase, et concluent, que l'effet de la dispersion sur l'efficacité du transfert est relativement négligeable. Les critères de Péclet déterminés à partir des profils de concentration sont deux ou trois fois plus élevés que ceux fournis par les travaux de DE MARIA et WHITE [39]

FURZER et HO [40] ont étudié la distillation du mélange $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CCl}_4$ dans une colonne de 4 in. de diamètre, garnie sur une hauteur de 1/2, 1,2 ou 4 ft. d'anneaux Raschig en céramique de 1/2 in. Ces auteurs montrent qu'il est nécessaire de multiplier par un facteur 8 les critères de Péclet fournis par DE MARIA et WHITE pour représenter au mieux leurs profils expérimentaux, ce qui signifie finalement que pour une hauteur normale de garnissage, on se trouve pratiquement en écoulement piston.

Il semblerait donc que les mesures directes de distribution des temps de séjour fournissent une idée fausse de l'état de dispersion des phases en présence dans les colonnes à garnissages gaz-liquide. Il faut néanmoins tenir compte des faits suivants : les résultats de D.T.S. présentés par les différents auteurs sont très imprécis et semblent dépendre énormément des conditions opératoires. En fait les corrélations présentées fournissent une idée de l'état de dispersion mais ne peuvent être appliquées sans précautions à divers systèmes. Nous remarquerons également que dans la plupart des cas, le modèle P.D. n'est qu'une grossière approximation de la distribution véritable des fluides en présence comme nous l'avons constaté au Chapitre VII et il n'est pas exclus qu'un modèle mieux approprié ne puisse rendre compte plus exactement des résultats expérimentaux. Appliquant par exemple le modèle P.D.E. en régime permanent à l'absorption gaz-liquide, nous retrouvons des équations analogues à celle de MIYAUCHI et VERMEULEN mais cette fois avec les critères de Péclet du modèle P.D.E. qui sont environ deux fois supérieurs à ceux du modèle P.D. (Ch. VI) et pourraient rendre compte notamment des résultats de BRITTAN.

CONCLUSIONS

Nous avons pu estimer qualitativement l'influence de la dispersion axiale sur le rendement d'une colonne d'absorption gaz-liquide fonctionnant à contre-courant. Il apparaît que la dispersion dans la phase gazeuse est généralement prépondérante et pénalise environ 3 à 5 fois plus l'état noyé que l'état arrosé, rendant les performances de ces deux états comparables alors que l'on pourrait s'attendre pour des valeurs pas trop faibles du débit gazeux à une nette suprématie de l'état noyé, vu les aires interfaciales mises en cause.

Une discussion quantitative montre qu'il ne faut appliquer qu'avec précaution les résultats de D.T.S. obtenus par la méthode des traceurs indépendamment de tout transfert et qu'il semblerait indiqué d'utiliser un modèle mieux approprié que le modèle P.D.

NOTATIONS DU CHAPITRE VIII

a	: Aire interfaciale efficace pour le transfert, m^{-1}
a_g	: Surface spécifique de l'élément de garnissage, m^{-1}
Bo	: $\frac{ud}{D}$, critère de Bodenstein
c	: Concentration en CO_2 de la phase gazeuse, $mole.m^{-3}$
c_{o-}	: Concentration en CO_2 de la phase gazeuse à l'entrée de la colonne, $mole.m^{-3}$
C	: $\frac{c}{c_{o-}}$ concentration réduite en CO_2 de la phase gazeuse
C_G^*	: Concentration réduite en CO_2 de la phase gazeuse en équilibre
D	: Coefficient de dispersion, $m^2.sec^{-1}$
d	: Diamètre nominal du garnissage, mm
f_G, f_L	: Coefficients définis par les équations 15 et 16
g	: Accélération de la pesanteur $m.sec^{-2}$
G	: Débit gazeux superficiel, $kg.m^{-2}.sec^{-1}$
Ga	: $d^3 g \rho^2 / \eta^2$ critère de Galilée .
HUD	: Hauteur d'unité de dispersion, m
$(HUD)_{G, P, L\infty}$	: Hauteur d'unité de dispersion, la dispersion dans la phase liquide étant négligée, m
K_G	: Coefficient de transfert de matière apparent global calculé par rapport à la phase gazeuse, $m.sec^{-1}$
k_L	: Coefficient de transfert de matière apparent global calculé par rapport à la phase liquide, $m.sec^{-1}$
L	: Débit liquide superficiel, $kg.m^{-2}.sec^{-1}$
m	: C_G^*/C_L , pente de la droite d'équilibre
NUT	: Nombre d'Unités de Transfert
NUD	: Nombre d'unités de dispersion
PB	: Coefficient défini par l'équation (13)
P	: $\frac{uZ}{D}$ Critère de Péclet

R	: Rapport des coefficients $(k_L a)_V$
Re	: $\frac{\rho u d}{\eta}$ Critère de Reynolds
U	: Vitesse superficielle, $m \cdot sec^{-1}$
u	: Vitesse intersticielle, $m \cdot sec^{-1}$
x	: z/Z Abscisse réduite
Z	: Hauteur utile de garnissage, m
α_d, α_{st}	: Taux de rétention dynamique et statique du gaz en colonne noyée.
$\beta, \beta_c, \beta_{nc}$	: Taux de rétention total, capillaire et non capillaire du liquide en colonne arrosée.
δ	: Défini par l'équation (19)
ϵ	: Porosité du garnissage
η	: Viscosité dynamique (dap)
Λ	: $m \frac{U_G}{U_L}$, coefficient d'extraction
ρ	: masse volumique, $kg \cdot m^{-3}$
Φ	: Coefficient défini par l'équation (17)
Ψ	: Efficacité de la colonne d'absorption

Indices

G	: se rapporte à la phase gazeuse
L	: se rapporte à la phase liquide
P	: Dans les hypothèses de l'écoulement piston
V	: Dans les hypothèses de l'écoulement piston-diffusionnel
O	: Entrée de la colonne
I	: Sortie de la colonne

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VIII

- [1] MIYAUCHI T. et VERMEULEN T., Ind. Engng. Chem. Fundls 2, 1963, 113
- [2] SLEICHER C.A., A.I.Ch. E. Jl., 5, 1959, 145
- [3] SLEICHER C.A., A.I.Ch. E. Jl., 6, 1960, 529
- [4] MIYAUCHI T., U.S. Atomic Energy Commission UCRL, 3911, 1957
- [5] Mc MULLEN A.K., MIYAUCHI T. et VERMEULEN T., Supplément U.S. Atomic Energy Commission UCRL, 3911, 1958
- [6] WEHNER J.F. et WILHELM R.H., Chem. Eng. Sci., 3, 1956, 89
- [7] MAR B.W. et BABB A.L., Ind. Engng. Chem. 51, 1959, 1011
- [8] SMOOT L.D. et BABB A.L., Ind. Engng. Chem. Fundls, 1, 1962, 93
- [9] HARTLAND S. et MECKLENBURGH J.C., Chem. Eng. Sci., 21, 1966, 1209
- [10] MECKLENBURGH J.C. et HARTLAND S., Chem. Eng. Sci., 23, 1968, 57
- [11] ROD V., Collection Czechoslov Commun, 30, 1965, 3822
- [12] ROD V., Collection Czechoslov Commun, 34, 1969, 387
- [13] PAVLICA R.T. et OLSON J.H., Ind. Engng. Chem., 12, 1970, 45
- [14] VAN SWAAIJ W.P.M., CHARPENTIER J.C. et VILLERMAUX J., Chem. Eng. Sci., 24, 1969, 1083
- [15] VILLERMAUX J. et VAN SWAAIJ W.P.M., Chem. Eng. Sci., 24, 1969, 1097
- [16] STEMERDING S. et ZUIDERWEG F.J., Chem. Engng., 168, 1963, CE 156
- [17] EGUCHI W. et NAGATA S., Chem. Eng. (Japan), 22, 1958, 218
- [18] EGUCHI W. et NAGATA S., Chem. Eng. (Japan), 23, 1959, 146
- [19] OTAKE T. et KUNUGIDA E., Chem. Eng. (Japan), 22, 1958, 144
- [20] OTAKE T., KUNUGIDA E. et KAWABE A., Chem. Eng. (Japan), 23, 1959, 81
- [21] LOUTATY R., Thèse Université de Nancy, 1968
- [22] BRITTAN M.I. et WOODBURN E.T., A. I. Ch. E. Jl., 12, 1966, 541
- [23] BRITTAN M.I., Chem. Eng. Sci., 22, 1967, 1019
- [24] HUOT J. et COUPAL B., Chimie et Industrie, Génie Chimique, 103, 1970, 232.

- [25] PEKIDR V., PROST C., CHARPENTIER J.C. et LE GOFF P., à paraître
- [26] COLBURN A.P., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 29, 1939, 174
- [27] COLBURN A.P., Ind. Eng. Chem., 33, 1941, 459
- [28] CHILTON T.H. et COLBURN A.P., Ind. Eng. Chem., 27, 1935, 255
- [29] VAN DEEMTER J.J., ZUIDERWEG F.J. et KLINKENBERG A., Chem. Eng. Sci., 5, 1956, 271.
- [30] VAN SWAAIJ W.P.M., Thèse Université de Eindhoven (1967)
- [31] HOOGENDORN C.J. et LIPS J., Can J. Chem. Eng., 6, 1965, 125
- [32] WEBER H., Dissertation T.H. Darmstadt, 1960
- [33] HOFFMAN H., Chem. Eng. Sci., 14, 1961, 193
- [34] FURZER I.A. et MICHELL R.W., A. I. Ch. E. J., 3, 1970, 380
- [35] VALENTIN F.H.H., RENNIE J. et CARLETON A.J., W.S.L. Report CRR/CE/29
- [36] CARLETON A.J. et RENNIE J., W.S.L. Report CR 16 (CE).
- [37] CARLETON A.J. et FLAIN R.J., W.S.L. Report LR 59 (CE)
- [38] CARLETON A.J., FLAIN R.J., RENNIE J. et VALENTIN F.H.H., Chem. Eng. Sci., 22, 1967, 1839
- [39] DE MARIA F. et WHITE R.R., A. I. Ch. E. J., 6, 1960, 473
- [40] FURZER I.A. et HO G.E., Chem. Eng. Sci., 25, 1970, 1297
- [41] DANCKWERTS P.V., et GILLHAM A.J., Trans. Instn. Chem. Engrs., 44, 1966, T. 42.

ANNEXES

- I - METHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE D'UN MELANGE
BINAIRE DE GAZ
- II - INVERSION DES FONCTIONS DE TRANSFERT DES MODELES
DE D.T.S.
- III - CALCULS DES MOMENTS DES DISTRIBUTIONS THEORIQUES
- IV - JUSTIFICATION THEORIQUE DE LA METHODE DES DEUX
INJECTIONS.

ANNEXE I

METHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE

D'UN MELANGE BINAIRE DE GAZ

Application à la détermination de la distribution des temps de séjour en phase gazeuse dans les colonnes à garnissage

Si la détermination de la D.T.S. en phase liquide a fait l'objet de travaux nombreux et assez variés, il n'en est pas de même pour la phase gazeuse.

L'étude bibliographique qui suit a pour but de mettre en lumière les principaux défauts et avantages des différents procédés d'analyse continue des mélanges gazeux. Rappelons en effet que la D.T.S. dans une phase donnée s'effectue de la manière suivante : on mélange au gaz vecteur, à un moment donné et d'une manière plus ou moins bien déterminée une certaine quantité d'un autre gaz constituant le traceur, qu'il s'agit d'analyser.

Nous établirons tout d'abord la liste des différentes méthodes envisageables. L'examen des qualités que nous souhaiterions trouver nous permettra de supprimer à priori certaines de ces méthodes. Les autres feront l'objet d'un examen individuel. A titre d'exemple, nous insisterons plus particulièrement sur deux méthodes :

- une méthode traditionnelle : la mesure de la conductibilité thermique
- une méthode plus récente : le marquage radioactif

Nous parlerons peu des problèmes d'instrumentation propres à la détermination de la D.T.S. : injection, détection locale ou dans une tranche, problème d'échantillonnage, d'intégration, etc... De fait chaque méthode de mesure possède sa technologie propre.

I - METHODES ENVISAGEABLES

Nous classerons ces méthodes en quatre groupes :

- les méthodes d'ionisation
- les méthodes spectrophotométriques d'absorption
- les méthodes utilisant des propriétés physiques courantes
- les méthodes de marquage radioactif

1) Les méthodes d'ionisation

- cellules à ionisation par bombardement alpha
- cellules à ionisation de flamme
- spectométrie de masse

2) Les méthodes spectrophotométriques d'absorption

- infrarouge
- ultra-violet

3) Mesure de différentes propriétés physiques

- conductibilité thermique
- chaleur de combustion
- densité
- susceptibilité magnétique
- vitesse des ultra-sons dans le mélange

4) Le marquage radioactif

- par émetteur gamma
- par émetteur bêta

Certaines restrictions que nous appelleront critères de qualité vont nous permettre d'effectuer une première sélection.

II - CRITERES DE QUALITE

1) Il est nécessaire que l'analyse se fasse en continu sans perturber le fonctionnement hydrodynamique de la colonne.

2) Il est également nécessaire que la réponse de l'appareil de mesure soit, sinon linéaire, du moins fonction simple (Log par exemple) de la concentration de l'échantillon en traceur. Sans cette hypothèse les dépouillements d'expérience seraient très pénibles, voire même impossibles.

3) Le temps de réponse des appareils de mesure doit être faible devant le temps de passage du traceur (par exemple on ne verra rien de la réponse à une impulsion de Dirac si le temps de réponse de l'appareil de mesure est de l'ordre de la seconde). Ajoutons que l'injection-impulsion théoriquement fonctionnelle de Dirac, doit être pratiquement courte par rapport à la durée du phénomène considéré.

4) Il serait intéressant de pouvoir effectuer les mesures avec le même appareillage dans tous les cas d'écoulement diphasés : co-courant ou contre-courant ; or nous verrons que si toutes les méthodes retenues peuvent être utilisées avec plus ou moins de succès lorsque les gaz sont secs, il n'en est plus du tout de même lorsque le gaz porteur est chargé de gouttelettes d'eau ou même simplement saturé en vapeur. C'est un tout autre problème qui se pose à ce niveau : celui de la séparation gaz-liquide.

5) Un cinquième critère rassemblera la précision et la sensibilité. C'est lui qui repère l'erreur entraînée par les queues de distribution toujours plus ou moins bien déterminées.

6) La sensibilité aux variations des paramètres de fonctionnement (température, pression, débit, teneur en corps étranger, etc ...).

7) La facilité de mise en oeuvre et de mise au point de la méthode.

8) La possibilité éventuelle d'effectuer des mesures en tout point de la colonne sans perturber l'écoulement.

9) Un dernier critère serait évidemment le critère économique, le prix de revient de l'installation et son coût de fonctionnement compte tenu dans une certaine mesure de ses possibilités. Chaque cas est particulier et le plus souvent le prix augmente avec la sensibilité et la diminution du temps de réponse.

L'ensemble de ces conditions nous permet à priori d'éliminer les méthodes suivantes :

- la spectrophotométrie infra-rouge qui, déjà fort délicate pour des fluides au repos, le sera encore plus en continu, avec des fluides en mouvement.

- la mesure de la chaleur de combustion qui possède un temps de réponse beaucoup trop long.

- la mesure de la densité du mélange qui est trop sensible à la présence de corps étrangers et a de plus un temps de réponse assez long.

III - EXAMEN SYSTEMATIQUE DES DIFFERENTES METHODES

Nous ferons précéder d'un bref rappel théorique l'examen de chaque méthode.

I - Les méthodes d'ionisation

a) Cellules à ionisation par bombardement alpha

La théorie en est très bien exposée par DEISLER, Mac HENRY et WILHELM (1).

L'échantillon, bombardé par des particules alpha, fournit des ions collectés par un potentiel de 300 à 1000 V. On obtient un courant que l'on peut éventuellement amplifier et mesurer. Le gaz à analyser traverse la cellule en continu.

L'émetteur alpha sera par exemple le RaD qui a une période de 22 ans. L'émission alpha ne décroît alors que de 1 % en quatre mois.

- Avantages et inconvénients de la méthode

La méthode d'analyse est continue puisque l'échantillon passe en permanence dans la cellule de mesure. DEISLER et Coll. (2) ont obtenus de bons résultats avec de faibles vitesses d'écoulement de l'ordre de quelques cm/s. Opérant en l'absence de phase liquide, ils ont utilisés des mélanges H₂ - N₂, C₂H₆ - N₂, CH₄ - N₂. Il semble que l'on soit malgré tout assez limité dans la gamme de débits.

La réponse est linéaire car le courant d'ionisation pour un binaire donné (on peut ici considérer comme binaire un mélange de plusieurs gaz si l'on dispose de deux équations de proportionnalités indépendantes) croît proportionnellement à la teneur en traceur [1 et 2].

Le temps de réponse peut être de l'ordre de 0,01 à 0,001 seconde si la mesure est effectuée à l'aide d'un électromètre à tube à vide. Par contre un électromètre capacitif vibrant fournirait un temps de réponse de l'ordre de la seconde.

Les mesures à contre-courant aussi bien qu'à co-courant sont tributaires d'une séparation préalable gaz-liquide. On peut tolérer la présence de vapeur d'eau dans le gaz pourvu que l'on ait un pourcentage d'humidité sensiblement constant. DE MARIA et WHITE [3] ont effectué des mesures en colonne arrosée à contre-courant en plaçant la cellule d'analyse juste à la sortie des gaz et au-dessus de la section d'arrosage. La cellule de mesure est protégée par un système de grilles qui sépare les gouttelettes d'eau du mélange gazeux sensiblement saturé en vapeur d'eau.

Une idée de la précision est fournie par les expériences de DE MARIA et WHITE [3] qui utilisent comme traceur dans l'air un mélange de 85 % de N₂ et 15 % de He. Le courant de sortie sous une tension de 1000 V varie de $1,9 \cdot 10^{-8}$ A pour He pur à $9,1 \cdot 10^{-8}$ A pour l'air pur.

D'autres auteurs [4] signalent que les variations de débits entraînent des perturbations dans les mesures et que la présence de vapeurs ou de gaz polyatomiques (H₂O par exemple) denses abaissent fortement la sensibilité.

L'appareillage électronique, relativement simple par ailleurs, doit être soigné vu la faible variation des courants à mesurer et influence fortement le prix de revient d'une telle technique.

Notons enfin comme caractéristique propre à cette méthode qu'il y a peu ou pas de problèmes de sécurité puisque les particules alpha ont une portée de l'ordre du cm dans l'air. Le contact physique avec l'émetteur radioactif peut être évité. On obtient une intensité (de l'ordre de 10 nanoA) bien supérieure à celles que l'on pourrait obtenir avec d'autres particules.

Remarque 1

Il est également possible d'analyser des mélanges à n constituant à l'aide de (n-1) cellules de dimensions différentes qui fournissent (n-1) relations indépendantes.

Nous disposons donc là d'une méthode théoriquement intéressante pour les gaz secs ou à degré d'humidité constant à faible débit. Son prix est abordable et elle est relativement facile à mettre en oeuvre si l'on dispose de l'émetteur radioactif convenable.

Remarque 2

Détecteur d'ionisation à l'argon [4]

On utilise cette fois une source au Sr90 émettant des particules

bêta. Comme nous le verrons plus loin, ces particules ont un faible pouvoir ionisant et pour parer à cet inconvénient, l'opération se fait en deux temps :

- de l'argon est introduit en permanence dans la cellule de mesure. Les électrons produits par bombardement des atomes d'argon par les particules bêta sont accélérés par une différence de potentiel de 1 000 V et entrent en collision avec d'autres atomes d'argon. On obtient alors des atomes d'argon possédant un niveau énergétique métastable de 11,6 eV.

- la vapeur à analyser rentre dans la cellule par une autre ouverture et comme l'énergie de dissociation et d'ionisation de la plupart des molécules ou atomes est inférieure à 11,6 eV, on obtient un courant que l'on mesure.

La sensibilité est de l'ordre de 0,08 mg/l et l'on obtient d'excellentes mesures quantitatives à grande sensibilité avec une réponse rapide. Mais ce détecteur ne répond pas à la vapeur d'eau, à CH₄, O₂, CO₂, N₂, CO, C₂H₆, aux acétonitriles et aux fluorocarbures. Les performances décroissent sérieusement en présence d'air ou de vapeur d'eau dans le gaz porteur.

Il s'avère donc que cette méthode est pratiquement inutilisable dans les colonnes à garnissage où l'on utilise fréquemment les gaz précités.

b) Cellules à ionisation de flamme

L'ionisation de l'échantillon se produit dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique et l'intensité du courant qui en résulte est proportionnelle au nombre d'ions ou d'électrons formés donc à la concentration en traceur.

- Avantages et inconvénients de la méthode

L'analyse est continue par prélèvement d'échantillon. DE WAAL et VAN MAMEREN [5] sur une colonne arrosée à contre-courant ont mesuré la concentration de CH₄ dans l'air et ont observé une bonne linéarité pour des teneurs en CH₄ de l'ordre de 100 ppm. L'échantillon destiné à l'analyse était prélevé par un capillaire. La stabilité de la flamme est assurée par une surpression de 5 cm à l'entrée du chalumeau et par une séparation soignée des goutelettes d'eau qui auraient pu se trouver entraînées.

Les temps de réponse pour un appareil équipé d'un électromètre à tube à vide varient entre 0,001 et 1 seconde.

La précision est satisfaisante et supérieure à 1 % pour les concentrations moyennes. La sensibilité est maximum pour les Hydrocarbures et décroît au fur et à mesure des substitutions.

Mis à part les éléments des groupes I et II (alcalins et alcalino-terreux) à l'état vapeur, l'appareil ne répond pas aux corps minéraux, c'est donc dire qu'il est insensible à la vapeur d'eau et aux gaz permanents.

Cependant, cette méthode apparemment simple et satisfaisante est fortement tributaire d'une bonne stabilisation de la flamme du chalumeau. Il faut donc veiller à une bonne régulation des débits et des pressions et à l'élimination correcte de l'eau liquide dont la vaporisation entraîne des fluctuations du pouvoir calorifique de la flamme donc de sa capacité d'ionisation.

c) Spectrométrie de masse

Il existe trois types de spectrographes de masse dont les principes sont suffisamment connus pour que l'on se dispense de les rappeler ici : les spectrographes magnétiques, à temps de vol et quadropolaires.

- Avantages et inconvénients de la méthode

Les spectrographes de masse modernes présentent presque tous les avantages du point de vue de la précision et de la sensibilité mais ce sont des appareils mal adaptés à notre problème. Ils sont conçus la plupart du temps pour faire l'analyse complète d'échantillons donnés de gaz et non pour effectuer l'analyse en continu d'un mélange. Les temps de réponse intrinsèques de ces appareils, qui sont fort courts sont en fait considérablement modifiés par toutes les opérations qui président au prélèvement et à la mise en condition de l'échantillon. En effet ces appareils fonctionnent le plus souvent sous haut vide et les gaz doivent être totalement débarrassés d'eau sous forme liquide ; un étuvage préalable ne résoud pas le problème car il augmente considérablement le temps de réponse.

Finalement les difficultés d'introduction font pratiquement perdre tous les avantages que l'on serait en droit d'attendre de la méthode et les résultats ne seront jamais en rapport avec l'investissement concédé.

II - Les méthodes spectrophotométriques d'absorption

Comme nous l'avons déjà précisé dans le chapitre II, nous ne parlerons pas de l'absorption I.R. déjà fort compliquée à mettre en oeuvre pour une analyse en discontinu et qui de surcroît est très coûteuse.

L'absorption U.V. consiste le plus souvent à comparer pour une longueur d'onde donnée la transmittance de l'échantillon que l'on veut analyser

à celle d'un corps de référence. Une cellule photoélectrique suffit pratiquement toujours à la mesure de l'intensité transmise.

La vérification de la loi de BEER-LAMBERT : $I/I_0 = \exp(-kC)$ est souhaitable pour que l'absorbance définie par $(-\log I/I_0)$ soit directement proportionnelle à la concentration. Rappelons que I_0 est l'intensité lumineuse transmise en l'absence de traceur et que I est l'intensité transmise en présence de traceur. On se placera ici dans le cas où I est inférieur à I_0 ; c'est-à-dire celui où le traceur absorbe plus que le gaz vecteur. k est une constante qui dépend notamment de l'épaisseur de la cellule de mesure.

- Avantages et inconvénients de la méthode

Une bonne idée des possibilités qu'offre la mesure de la concentration du gaz en vapeur de mercure par absorption dans l'ultraviolet est fournie par les travaux de MAXWELL et STORROW [6]. Cette méthode présente une grande souplesse aussi bien pour les phénomènes de transfert de matière que pour les phénomènes de dispersion. Elle est à priori utilisable, après adaptation ; à l'étude de tous les phénomènes contrôlés par l'écoulement gazeux.

Il est possible de travailler dans des conditions telles que l'absorbance soit proportionnelle à la concentration du traceur.

Le temps de réponse du système de mesure est très variable suivant le dispositif utilisé mais il limite rarement les possibilités d'analyse.

Les mesures sont précises et sensibles, donc les quantités de traceur utilisées peuvent être faibles. SINCLAIR et POTTER [7] utilisant de la vapeur de mercure diluée dans l'air, travaillent avec des concentrations variant de 0 à 1,6 ppm.

Les débits utilisés par ces mêmes auteurs restent néanmoins assez faibles et les vitesses n'excèdent guère 0,1 m/s.

La présence de vapeur d'eau en quantité à peu près constante ne doit pas constituer un obstacle sérieux à l'application de cette technique.

Enfin il ressort que pour la plupart des substances, les bandes d'absorption s'élargissent lorsque croît la température, mais les relativement faibles variations que l'on peut enregistrer lors d'expériences sur les colonnes à garnissage ne doivent pas affecter profondément la validité des mesures.

III - Mesure de différentes propriétés physiques

a) Susceptibilité magnétique

Quelques gaz, et notamment l'oxygène sont paramagnétiques ; ils sont attirés par un champ magnétique créé par un aimant permanent. L'analyseur paramagnétique BECKMAN à oxygène comporte un mobile exactement en équilibre dans un champ magnétique non uniforme, et ce, en l'absence d'oxygène. La présence d'oxygène dans un mélange gazeux entraîne un déséquilibre du mobile que l'on mesure.

- Avantages et inconvénients de la méthode

L'analyse peut s'effectuer en continu avec une bonne régulation du débit gazeux.

La linéarité de la réponse est excellente pour des concentrations en oxygène dans l'air de l'ordre de 0,1 à 5 % supérieures à la normale [8].

CHEN et OSBERG [8] effectuant des mesures en écoulement gazeux monophasé (mélange air-oxygène) ne fournissent aucune précision sur le temps de réponse des appareils utilisés. Celui-ci serait semble-t-il très long relativement à nos exigences et de l'ordre de 10 secondes [4]. Néanmoins, CHEN et OSBERG ont travaillé avec des vitesses d'écoulement à l'intérieur de la cellule parfois supérieures à 1 m/s, et ce, avec de bons résultats. Il semble donc qu'il y ait une adaptation possible des appareils industriels à un problème particulier.

Le volume de la cellule de mesure, de l'ordre de 8 à 10 ml, interdit évidemment l'analyse de l'ensemble du courant gazeux et les auteurs précités ont effectués des prélèvements à l'aide de Pitot.

b) Vitesse des ultra-sons dans les gaz

La vitesse du son dans un gaz est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa masse molaire.

Il faut évidemment comprendre masse molaire moyenne pour un mélange de gaz. On pourra donc analyser quantitativement un mélange gazeux binaire (tel que nous l'avons défini plus haut) en comparant le temps mis par un train d'ultra-sons pour parcourir la distance séparant l'émetteur du récepteur, d'une part à travers le mélange, d'autre part à travers les corps purs constituant le mélange. Certains appareils industriels fournissent une réponse linéaire en fonction de la teneur du mélange en traceur.

- Avantages et inconvénients de la méthode

Cette méthode n'a pas encore, semble-t-il, été utilisée par les auteurs travaillant sur les colonnes à garnissage et l'on ne peut guère émettre que des hypothèses en l'absence d'expérimentation directe sérieuse.

Le temps de réponse de l'appareil peut être très court et l'on doit s'attendre à une bonne précision dans le cas de deux gaz de propriétés physiques très différentes (couple air-He par exemple).

IV - EXAMEN APPROFONDI DE DEUX METHODES PARTICULIERES

Portons maintenant notre attention sur deux méthodes particulières dont l'une, la mesure de la conductibilité thermique, peu chère et facile à mettre en oeuvre avec un minimum de moyen est couramment employée et dont l'autre utilisant des traceurs radioactifs, semble moins répandue pour l'instant mais résoudrait apparemment de manière fort satisfaisante les nombreux problèmes que pose la détermination d'une distribution de temps de séjour en phase gazeuse en présence d'une phase liquide.

I - Mesure de la conductibilité thermique

a) Rappels théoriques

Tous les gaz conduisent la chaleur, mais à des degrés variables. Cette différence de conductibilité est utilisée pour déterminer quantitativement la composition d'un mélange binaire de gaz ou d'un mélange plus complexe si tous les composants de ce mélange, excepté le traceur, ont à peu près la même conductibilité thermique (c'est-à-dire du même ordre de grandeur). La conductibilité thermique d'un gaz est définie comme la quantité de chaleur (en calories) transférée pendant l'unité de temps (en secondes) dans un gaz entre deux surfaces de 1 cm^2 distantes de 1 cm, lorsque la différence de température entre ces deux surfaces est de 1°C .

Le détecteur de conductibilité thermique consiste en des éléments sensibles à la chaleur qui sont placés dans des cavités séparées, noyées dans un bloc de cuivre ou d'acier inoxydable. Ces résistances sont maintenues sous tension par des liaisons en platine irridié (à cause de la dilatation). Les filaments sont composés de métaux résistant à la température comme par exemple le platine, le tungstène ou les alliages Co-Ni-Fe.

On mesure la différence de conductibilité thermique entre le gaz porteur et ce même gaz porteur dilué avec l'échantillon. Généralement on utilise quatre cellules montées dans un même bloc et connectées aux quatre branches d'un pont de Wheatstone.

b) Avantages et inconvénients de la méthode

L'analyse se fait en continu par passage d'une fraction du gaz à travers les cellules.

L'appareillage peut être réalisé de telle manière que la réponse soit linéaire en fonction de la concentration en traceur. Ce traceur est généralement de l'hélium ou de l'hydrogène, parfois de l'anhydride carbonique.

Le temps de réponse de l'appareil reste néanmoins assez long car le système doit prendre son équilibre. GRAY et PRADOS [9] ont étudié l'absorption de CO₂ dans l'eau à partir du mélange air-CO₂. La concentration en CO₂ à l'entrée de la colonne varie sinusoidalement. Utilisant des cellules spéciales pour fournir une réponse rapide, ils pouvaient travailler sur des vitesses relativement grandes grâce à un tube de prélèvement très fin de l'ordre de 1 mm de diamètre. Néanmoins la constante de temps de l'appareil, déterminée par des tests d'analyse transitoire est de $(1,8 \pm 0,1)$ sec ...

Par ailleurs ces mesures restent tributaires d'une séparation efficace gaz-liquide. DIBOUN et SCHUGERL [10] cherchant à déterminer le mélange radial et axial dans la phase gazeuse d'une colonne en écoulement diphasé à co-courant vers le haut, nous donnent une idée de ce que peut être cette séparation (fig. I).

CARLETON et Coll. [11] étudiant le rendement d'une colonne à bulles à contre courant fournissent une idée de la précision et des possibilités de la méthode. Pour une vitesse apparente du courant d'air principal inférieure à 15 cm/s. dans une colonne de 30,5 cm de diamètre, on injecte 20 cm³ d'hydrogène en 0,1 seconde. Le dispositif de mesure nécessite une détermination de distribution des temps de séjour propre. Finalement, le signal résultant est la composition de la distribution des temps de séjour dans la colonne et dans le dispositif de mesure.

De plus la sensibilité aux paramètres de fonctionnement (pression, température et débit) est très grande comme il ressort du travail effectué par VAN SWAALJ dans notre laboratoire [12]. Cette méthode n'est donc pas très avantageuse, et possède une précision assez limitée.

c) Exemple de réalisation technologique

Le montage que nous allons décrire n'a pas été conçu spécialement pour la mesure de la distribution des temps de séjour en phase gazeuse, mais il peut convenir en principe pour cette détermination. De plus, il fournit une idée précise de la réalisation technologique d'un dispositif propre à cette mesure (Fig. 2).

- Introduction du traceur

On utilise une seringue hypodermique piquée dans une membrane de caoutchouc (Fig. 3). On peut également utiliser un introducteur du type Serograph. Dans notre cas précis, on utilisera avantageusement une électrovanne [12].

- Schéma de principe (Fig. 4) :

- 1 : Potentiomètre de 10 Ohm (VARIOHM)
- 2 : Potentiomètre de 220 Ohm modèle B.H. 634,6 W
- 3 : Potentiomètre hélicoïdal 3 Ohm, 15 tours (A.O.I.P.)
- 4 : 2 résistances de 100 Ohm, précis. 0,1 %, faible coeff. thermique (LEGPA)
- 5 : Milliampéremètre série "très clair", mod. 6853, aiguille couteau, cadran miroir, remise à zéro pour tôle magnétique des ateliers DA et DUTILH.
- 6 : 2 filaments de cellules de catharomètre en tungstène type 9225, Gow-Mac (OSI)
- 7 : Batterie d'accumulateurs 12 V/160 AH.

2 - Le marquage radioactif

a) Rappel théorique

Nous ne parlerons pas de la théorie des émissions radioactives et des méthodes de mesure, le compteur type GEIGER-MULLER étant une technique suffisamment connue.

Néanmoins un bref rappel des différents types d'émission s'impose. De fait, plusieurs types de particules peuvent être éjectées par les radio-nuclides et leurs propriétés différentes nécessitent des méthodes de mesure qui leur sont propres

Les éléments radioactifs naturels tels que le Thorium, l'Uranium et les éléments de leur série radioactive, émettent entre autres produits

des particules d'hélium doublement ionisées connues sous le nom de particules alpha. Elles ont un faible pouvoir pénétrant de l'ordre de 5 à 7 cm dans l'air c'est-à-dire qu'elles sont stoppées par de très faibles épaisseurs de matériau solide. Leurs énergies sont généralement grandes et peuvent être supérieures à 10 MeV. Le pouvoir ionisant des particules alpha est donc très grand ; par exemple une particule alpha de 5 MeV, qui est stoppée par 3,5 cm d'air, produit 25 000 ions paires par cm de parcours. Les particules alpha se distingueront donc par leur grand pouvoir ionisant et leur extrême nocivité.

Les radioisotopes sont produits par diverses réactions nucléaires : capture neutronique, fission, simple décroissance etc ... Il émet fréquemment au cours de sa décroissance radioactive des particules bêta et des rayonnements gamma. Une particule bêta est simplement un électron ou un positron de très grande énergie. Son énergie maximum est souvent exprimée en pouvoir pénétrant, qui est une caractéristique de l'émission radioactive correspondante. Une particule bêta de 0,5 MeV a un pouvoir pénétrant de 1 cm dans l'air et produit 60 paires d'ions par cm de parcours.

Les rayons gamma qui sont des photons de très grande énergie, sont émis par des noyaux atomiques excités. Le noyau excité cède son énergie excédentaire en émettant des photons. Seuls des niveaux d'énergie discrets sont possibles et les émissions gamma ont des énergies bien définies. Le pouvoir pénétrant des radiations gamma est infiniment plus grand que celui des bêta et inversement leur pouvoir ionisant est pratiquement nul.

Les atomes radioactifs suivent une loi de décroissance de la forme :

$$N/N_0 = \exp (-kt) \text{ avec } T = (\text{Log } 2)/k ; N/N_0 = 1/2$$

N_0 : nombre d'atomes actifs initial

N : nombre d'atomes actifs à l'instant t

T : période du corps radioactif

L'activité définie par N décroît avec le temps, et la période doit être assez longue pour permettre l'approvisionnement en traceur, mais doit rester néanmoins la plus courte possible pour permettre la destruction du traceur après usage.

b) Avantages et inconvénients de la méthode

L'analyse se fait en continu soit à l'extérieur, soit à l'intérieur de la colonne, suivant la nature du traceur radioactif utilisé. Une

Une excellente idée des possibilités des traceurs radioactifs est fournie par un article de Mac KINNEY [13].

La réponse est strictement linéaire si l'activité du corps radioactif est constante durant le temps de l'expérience (ou peut être considérée comme constante) sinon, il convient d'effectuer une correction de décroissance d'activité (qui sera linéaire si la période reste grande devant la durée de l'expérience).

Le temps de réponse de l'appareillage dépend de la nature du détecteur et du matériel d'enregistrement.

La méthode est utilisable quelque soit le mode d'écoulement pourvu que le traceur soit bien choisi ce qui apporte un avantage sensible sur toutes les méthodes envisagées jusqu'ici.

Par ailleurs, l'influence des paramètres de fonctionnement (pression, débits etc ...), prépondérante pour la mesure de la conductibilité thermique est ici absolument insensible.

La sensibilité de la méthode reste le point le plus délicat, et dépend essentiellement de la nature du récepteur. De plus, comme nous le verrons ultérieurement, la détection pose des problèmes d'interprétation. En effet, même avec une bonne collimation elle ne s'effectue pas dans une "tranche" mais dans un certain volume limité par l'angle solide du détecteur et pondéré par les propriétés absorbantes du milieu.

Enfin, il reste des problèmes de sécurité du personnel qui peuvent être cependant assez rapidement résolus. Les particules alpha et bêta peuvent être arrêtées par les parois de la colonne. Si l'on désire utiliser l'émission gamma, la détection peut se faire aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur. Le seul problème un peu sérieux, comme nous le savons, est l'élimination des produits radioactifs résiduels.

c) Réalisation technologique

- Choix du traceur

On cherche un traceur qui soit insoluble dans l'eau et de préférence émetteur gamma. La mesure d'une émission gamma est moins délicate que la mesure des émissions bêta. Dans le cas des colonnes à garnissage, la mesure du rayonnement bêta conduirait à utiliser de fortes activités étant donné le faible rendement de détection : le volume sensible serait d'une épaisseur inférieure à 1 cm à partir de la fenêtre du détecteur. Par ailleurs, les détecteurs du

type Geiger Müller ont une dynamique de comptage trop faible. Pour les phénomènes rapides il faut une dynamique de comptage élevée, pour diminuer les fluctuations statistiques dans des proportions convenables.

L'Ar 41 utilisé par LEVENSPIEL [14] semble le traceur répondant le mieux aux conditions du problème. Ce gaz est produit par réaction (n., gamma) à partir de l'Ar 40 dans un réacteur nucléaire. Malheureusement sa période courte de 109 minutes en interdit l'utilisation en un lieu éloigné de tout réacteur atomique (Saclay, Grenoble et Strasbourg en France).

Le Kr 85 possède par contre une période de 10,6 ans et sa solubilité dans l'eau est assez faible (supérieure néanmoins à celle de l'argon). Mais il n'émet que 0,5 % environ de rayonnement gamma de 520 KeV ce qui, à sensibilité égale nécessite l'emploi d'activités environ 200 fois supérieures à celles de l'argon dans les mêmes conditions si l'on désire détecter le rayonnement gamma. Le krypton émet surtout un rayonnement bêta de 670 KeV, mais cette énergie est trop faible, compte tenu de la nature du rayonnement pour que la détection puisse se faire commodément.

- Obtention du traceur

Argon 41 : SATER et LEVENSPIEL décrivent une technique d'obtention [14]. Des ampoules de quartz contenant de l'argon de haute pureté sont soumises pendant six heures à un flux de $6,10^{12}$ neutrons par cm^2 et par seconde. A la sortie du réacteur le gaz a une activité spécifique de 0,5 millicurie (le curie représente une activité de $3,7 \cdot 10^{10}$ désintégrations par seconde). Remarquons qu'avec un tel traceur l'activité décroît de 1 % en moins de deux minutes ce qui peut conduire à certaines corrections. Remarquons également que l'opération décrite plus haut n'est pas autorisée dans la plupart des réacteurs.

Krypton 85 : SATER et LEVENSPIEL travaillant avec 0,5 millicuries en Ar 41, il paraît indiqué de travailler avec des activités de l'ordre de 100 millicuries en Kr 85. Il convient donc d'acheter de fortes activités en krypton que l'on fractionne ensuite sur une rampe spéciale protégée (une "grosse" ampoule de traceur coûte sensiblement le même prix qu'une "petite").

- Mesures de sécurité

Comme nous l'avons vu précédemment, les problèmes de sécurité se posent surtout au niveau du rejet des radioisotopes dans l'atmosphère. Si nous prenons l'exemple du krypton, l'activité admissible en permanence dans l'air est de 3 microcuries/ m^3 (contre 0,4 pour l'argon). Il faut donc calculer

une cheminée qui assure la dilution convenable. On peut également envisager de retenir une fraction du traceur par une cartouche de charbon actif. D'autre part le personnel utilisant les traceurs radioactifs est soumis aux prescriptions du décret 67.228 du 15 mars 1967 en ce qui concerne en particulier la surveillance médicale et le port du film dosimètre.

- Dispositif d'injection

Il sera généralement du type de celui décrit par SATER et LEVENSPIEL (14 ; Fig. 5) ou de celui décrit par CLAYTON [15].

- Ensemble de détection

Il est indispensable, étant donné la brièveté de la vague, d'opérer avec un enregistrement très rapide et il est indiqué d'utiliser un enregistrement numérique qui facilite en outre le dépouillement des résultats sur ordinateur.

CONCLUSIONS

Nous avons retenu ces méthodes parce qu'aucune d'entre elle n'est à éliminer systématiquement. La liste n'en est pas exhaustive, et elles proviennent bien sûr d'un tri préalable.

Elles présentent toutes des avantages et des inconvénients et dans la plupart des cas particuliers on ne pourra diriger son choix qu'à l'aide des critères auxquels on s'intéresse plus précisément. Ce premier choix étant effectué, il convient de le confirmer après une expérimentation directe. De toute manière les différents appareils industriels sont susceptibles de modification ou d'apports tels qu'ils puissent faire varier ses performances dans un rapport de 1 à 100 (temps de réponse par exemple).

Certaines observations s'imposent toutefois. La majeure partie des appareils examinés convient généralement à l'étude de la distribution des temps de séjour du gaz dans une colonne à garnissage, après séparation préalable du gaz et du liquide. C'est une des raisons pour lesquelles nous avons traité en dernier ressort deux méthodes aussi opposées que la mesure de la conductibilité thermique et l'utilisation des traceurs radioactifs. La première méthode est traditionnelle et bien au point, peu coûteuse et facile à mettre en oeuvre, mais nécessite dans tous les cas une excellente régulation des paramètres de fonctionnement. Elle possède un temps de réponse assez long et demande parfois une étude complémentaire de distribution de temps de séjour dans le dispositif de mesure même. Son application est toujours tributaire d'une bonne séparation gaz-liquide. Nous retrouvons donc, en totalité ou en partie ces défauts dans les méthodes qui la précèdent.

L'utilisation des traceurs radioactifs semble au contraire présenter tous les avantages du point de vue de la mesure. Les problèmes sont plutôt du côté de l'enregistrement et de l'élimination finale des traceurs. Une fois ces questions résolues, nous pouvons dire schématiquement que, pour les méthodes classiques, le point délicat se situe au niveau de la prise d'échantillon alors que pour la méthode radioactive, il se situe au niveau de la mise en condition et de l'introduction du traceur.

Il semble donc tout indiqué, pour pouvoir utiliser le même appareillage pour tous les modes d'écoulement, de mettre en oeuvre une méthode de traceur radioactif bien que la mise de fond de départ soit relativement importante (pas plus cependant que la méthode par spectrographie de masse).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.F. DEISLER, K.W. Mc HENRY, R. WILHELM
Analytical Chemistry, 27, n° 9, 1955, p. 1366-1374
- [2] P.F. DEISLER, R. WILHELM
Ind. and Eng. Chem., 45, n° 6, 1953, p. 1219 - 1227
- [3] F. DE MARIA, R. WHITE
A.I.Ch.E. Jl., 6, n° 3, 1960, p. 473 - 481
- [4] WILLARD, MERRITT, DEAN
Instrumental Methods of Analysis - D. Van Nostrand Company Inc.
4 th Edition
- [5] De WAAL, VAN NAMEREN
A.I.Ch.E. Jl., I. Chem. E., Meeting London 1965, Symposium Series n° 6
- [6] R.W. MAXWELL, J.A. STORROW
Chem. Eng. Sci., 6, 1957, p. 204-214
- [7] R.J. SINCLAIR, O.E. POTTER
Trans. Instr. Chem. Engrs., 43, 1965, p. T 3 - T 9
- [8] B.H. CHEN, G.L. OSBERG
Can. Jl. of Chem. Eng., 45, 1967, p. 46 - 50
- [9] R. I. GRAY, J.W. PRADOS
A.I.Ch. E. Jl., 9, n° 2, 1963, p. 211 - 216
- [10] M. DIBOUN, K. SCHUGERL
Chem. Eng. Sci., 22, 1967, p. 147 - 160
- [11] A.J. CARLETON, R.J. FLAIN, J. RENNIE, F.H.H. VALENTIN
Chem. Eng. Sci., 22, 1967, p. 1839 - 1845
- [12] W. VAN SWAAILJ, J. C. CHARPENTIER, J. VILLERMAUX
Chem. Eng. Sci.
- [13] A.H. Mc KINNEY
Chem. Eng. Prog., 56, n° 9, 1960, p. 37 - 48
- [14] V.E. SATER, O. LEVENSPIEL
I.E.C. Fund., 5, n° 1, 1966, p. 86 - 92
- [15] C. CLAYTON
Jl. of the British Nuclear Energy Society - Oct. 64, p. 252 - 268.

ANNEXE II

INVERSION DES FONCTIONS DE TRANSFERT DES MODELES

La fonction de transfert déterminée pour le modèle P.D.E. est :

$$G(s) = \exp \left[\frac{P}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\alpha}{P}} \right) \right]$$

$$\alpha = \frac{N + \varphi (1-\varphi)s}{N + (1-\varphi)s} = \varphi s + N - \frac{N^2}{N+s(1-\varphi)}$$

Nous pouvons mettre $G(s)$ sous la forme suivante :

$$G(s) = \left(\exp \frac{P}{2} \right) \left\{ \exp \left[-(P\varphi)^{\frac{1}{2}} \left(s + \frac{N}{\varphi} + \frac{P}{4\varphi} - \frac{\frac{N^2}{\varphi(1-\varphi)}}{s + \frac{N}{1-\varphi}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (II, 1)$$

Soit :

$$G(s) = \left(\exp \frac{P}{2} \right) \left\{ \exp \left[-a_1 \left(s + a_2 + a_3 - \frac{a_4}{s + a_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (II, 2)$$

$$a_1 = (P\varphi)^{\frac{1}{2}} \quad a_3 = \frac{P}{4\varphi} + \frac{N(1-2\varphi)}{\varphi(1-\varphi)}$$

$$a_2 = \frac{N}{1-\varphi} \quad a_4 = \frac{N^2}{\varphi(1-\varphi)}$$

On trouve dans les tables :

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\exp(-a_1 s^{\frac{1}{2}}) \right] = \frac{a_1}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \exp \left[-\frac{a_1^2}{4\theta} \right] \quad (II, 3)$$

et par translation :

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \exp \left[-a_1 (s + a_3)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} = \frac{a_1 e^{-a_3\theta}}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \exp \left[-\frac{a_1^2}{4\theta} \right] \quad (II, 4)$$

Il convient alors d'utiliser le théorème suivant :

$$\text{si } \bar{f}(s) = \mathcal{L}[f(0)]$$

alors

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s + k_1} \bar{f} \left(s + k_1 + \frac{k_2}{s + k_1} \right) \right] = \exp(-k_1\theta) \int_0^\theta J_0 \left[2k_2 x (\theta - x)^{\frac{1}{2}} \right] f(x) dx \quad (II, 5)$$

J_0 étant la fonction de Bessel d'ordre zéro.

Dans le cas particulier où $k_1 = 0$ et $k_2 = -a_4$, il est possible de poser :

$$\frac{1}{s} \bar{f} \left(s - \frac{a_4}{s} \right) = \frac{1}{s} \exp \left[-a_1 \left(s + a_3 - \frac{a_4}{s} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (II, 6)$$

D'après (II, 5), l'original de (II, 6) est :

$$\mathcal{L}^{-1} \frac{1}{s} \exp \left[-a_1 \left(s + a_3 - \frac{a_4}{s} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = \int_0^\theta J_0 \left[-2a_4 x (\theta - x)^{\frac{1}{2}} \right] f(x) dx \quad (\text{II, 7})$$

avec

$$f(x) = \frac{a_1 \exp(-a_3 x)}{2 \sqrt{\pi x^3}} \exp \left(-\frac{a_1^2}{4x} \right) \quad (\text{II, 8})$$

On en déduit par dérivation l'original de $\exp \left[-a_1 \left(s + a_3 - \frac{a_4}{s} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$:

$$\mathcal{L}^{-1} \exp \left[-a_1 \left(s + a_3 - \frac{a_4}{s} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^\theta J_0 \left[-2 \left(a_4 x (\theta - x) \right)^{\frac{1}{2}} \right] f(x) dx$$

Or $J_0(\sqrt{-u}) = J_0(i\sqrt{u}) = I_0(u)$ (II, 9)

Remplaçant J_0 par la fonction de Bessel modifiée d'ordre zéro et effectuant une translation de a_2 on parvient à :

$$\mathcal{L}^{-1} \exp \left[-a_1 \left(s + a_2 + a_3 - \frac{a_4}{s+a_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = \exp(-a_2 \theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^\theta I_0 \left[2 \left(a_4 x (\theta - x) \right)^{\frac{1}{2}} \right] f(x) dx$$

(II, 10)

Posant $\lambda = 2 \left[a_4 x (\theta - x) \right]^{\frac{1}{2}}$, (II, 11)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^\theta I_0(\lambda) f(x) dx &= \int_0^\theta \frac{\partial}{\partial \theta} I_0(\lambda) f(x) dx + f(\theta) \\ &= \int_0^\theta I_1(\lambda) \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} f(x) dx + f(\theta) \end{aligned} \quad (\text{II, 12})$$

I_1 étant la fonction de Bessel modifiée d'ordre un.

Compte tenu de (II, 11) et de (II, 12), (II, 10) peut s'écrire

$$E(\theta) = \left(\exp \frac{P}{2} \right) \left[\exp(-a_2 \theta) \right] f(\theta) \quad (\text{II, 13})$$

$$+ \left(\exp \frac{P}{2} \right) \left[\exp(-a_2 \theta) \right] \int_0^\theta I_1 \left\{ 2 \left[a_4 x (\theta - x) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \sqrt{\frac{a_4 x}{\theta - x}} f(x) dx$$

$$f(x) = \frac{a_1}{2 \sqrt{\pi x^3}} \exp \left[- \left(a_3 x + \frac{a_1^2}{x} \right) \right] \quad (\text{II, 14})$$

Remplaçant a_1, a_2, a_3, a_4 par leurs valeurs :

$$E(\theta) = \frac{1}{\varphi} \left[\exp \left(-\frac{N}{\varphi} \theta \right) \right] \left[f \left(\frac{\theta}{\varphi} \right) \right]$$

$$+ N \int_0^\theta \left\{ \exp \left[- \frac{N \left((1 - 2\varphi)x + \varphi^0 \right)}{\varphi(1-\varphi)} \right] \right\} \cdot \left\{ \frac{x}{\varphi(1-\varphi)(\theta-x)} \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot I_1 \left[2N \left(\frac{x(\theta-x)}{\varphi(1-\varphi)} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \\ \times f \left(\frac{x}{\varphi} \right) \frac{dx}{\varphi} \quad (\text{II, 15})$$

$$f(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{P}{\pi x} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[- \frac{P(1-x)^2}{4x} \right] \quad (\text{II, 16})$$

On reconnaît dans $f(\theta)$ l'expression de la D.T.S. du modèle P.D. infini aux deux extrémités, que l'on retrouve d'ailleurs à partir de (II, 15) lorsque $N = 0$

On retrouve l'expression de la D.T.S. du modèle P.E. lorsque $P \rightarrow \infty$, c'est à dire que $f\left(\frac{x}{\varphi}\right)$ n'existe que si $x = \varphi$ dans l'intégrale de (II, 15) et $\theta = \varphi$ dans le premier terme

$$\text{Alors :} \\ E(\theta) = \exp(-N) \delta(\theta - \varphi) + \left\{ \exp \left[- N \left(\frac{1 + \theta - 2\varphi}{1 - \varphi} \right) \right] \right\} \left\{ \frac{N}{[(1 - \varphi)(\theta - \varphi)]^{\frac{1}{2}}} \right\} x$$

$$I_1 \left[2N \left(\frac{\theta - \varphi}{1 - \varphi} \right)^{\frac{1}{2}} \right] U(\theta - \varphi).$$

ANNEXE III

CALCULS DES MOMENTS DES DISTRIBUTIONS THEORIQUES

1°) Modèles continus

$$G = \exp [h(s)] \quad (\text{III, 1})$$

$$h(s) = \frac{P}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4\alpha s}{P}} \right] \quad (\text{III, 2})$$

$$\alpha = \frac{N + \varphi(1 - \varphi)s}{N + (1 - \varphi)s} \quad (\text{III, 3})$$

Dérivant (I, 1) par rapport à s jusqu'à l'ordre 4 :

$$G' = h'G$$

$$G'' = (h'' + h'^2)G$$

$$G''' = (h''' + 3 h' f'' + f'^3)G \quad (\text{III, 4})$$

$$G'''' = (h'''' + 4 f' f''' + 3 f''^2 + 6 f' f'^2 f'' + f'^4)G$$

Si l'on tient compte de :

$$\lim_{s \rightarrow 0} G(s) = 1 \quad (\text{III, 5})$$

$$\text{et } (-1)^k \frac{\partial^k G(s)}{\partial s^k} = \mu_k \quad (\text{III, 6})$$

nous obtenons :

$$\mu_1 = - h'(0)$$

$$\mu_2 = h''(0) + h'^2(0)$$

$$\mu_3 = - [h'''(0) + 3 h'(0) h''(0) + h'^3(0)]$$

$$\mu_4 = h''''(0) + 4 f'(0) f'''(0) + 3 f''^2(0) + G f'^2(0) f''(0) + f'^4(0)$$

Introduisant les moments centres autour de la moyenne v_k et compte tenu de :

$$v_1 = \mu_1$$

$$v_2 = \mu_2 - \mu_1^2$$

$$v_3 = \mu_3 - 3\mu_1\mu_2 + 2\mu_1^3 \quad (\text{III, 8})$$

$$v_4 = \mu_4 - 4\mu_1\mu_3 + 6\mu_1^2\mu_2 - 3\mu_1^4$$

Nous obtenons :

$$v_1 = -h'(0)$$

$$v_2 = h''(0)$$

$$v_3 = -h'''(0)$$

(III, 9)

$$v_4 = h''''(0) + 3h''^2(0)$$

Soit :

$$h(s) = -v_1 s + \frac{v_2}{2!} s^2 - \frac{v_3}{3!} s^3 + \frac{v_4 - 3v_2^2}{4!} s^4 + \dots \quad (I, 10)$$

Comme $\lim_{s \rightarrow 0} \alpha = 1$ il est possible de développer $h(s)$ par rapport

à $\frac{4\alpha s}{P}$:

$$h(s) = -\alpha s \left[1 - \frac{\alpha s}{P} + 2 \left(\frac{\alpha s}{P} \right)^2 - 5 \left(\frac{\alpha s}{P} \right)^3 + \dots \right] \quad (III, 11)$$

On peut commodément développer α en le mettant sous la forme :

$$\alpha = \frac{1 + As}{1 + Bs}$$

$$A = \frac{\varphi(1-\varphi)}{N} \quad (III, 12)$$

$$B = \frac{1 - \varphi}{N}$$

$$\alpha = 1 - (B - A)s + B(B - A)s^2 - B^2(B - A)s^3 + \dots$$

$$\alpha^2 = 1 - 2(B - A)s + (B - A)(3B - A)s^2 + \dots \quad (III, 13)$$

$$\alpha^3 = 1 - 3(B - A)s + \dots$$

$$\alpha^4 = 1 + \dots$$

Tenant compte de (III, 13) dans (III, 11) il vient :

$$\begin{aligned} f(s) = & -s + \left(B - A + \frac{1}{P} \right) s^2 - \left[B(B - A) + \frac{2(B - A)}{P} + \frac{2}{P^2} \right] s^3 \\ & + \left[B^2(B - A) + \frac{(B - A)(3B - A)}{P} + \frac{6(B - A)}{P^2} + \frac{5}{P^3} \right] s^4 + \dots \quad (III, 14) \end{aligned}$$

Remplaçant A et B par leurs valeurs (III, 12) et identifiant à (I, 10) on obtient :

$$v_2 = \frac{2}{P} + \frac{2(1 - \varphi)^2}{N}$$

$$v_3 = \frac{12}{P^2} + \frac{12(1 - \varphi)^2}{NP} + \frac{6(1 - \varphi)^3}{N^2} \quad (III, 14)$$

$$v_4 = \frac{120}{P^3} + \frac{144(1 - \varphi)^2}{NP^2} + \frac{24(1 - \varphi)^3(3 - \varphi)}{N^2 P} + \frac{24(1 - \varphi)^4}{N^3}$$

Les expressions correspondantes relatives aux modèles P.D. et P.E. s'obtiennent simplement à partir des relations (III, 14) par passage à la limite

2°) Modèles discontinus

$$G(s) = \left[1 + \frac{\delta s}{J} \right]^{-J} \quad (\text{III, 15})$$

$$\delta = \frac{M + \chi(1 - \chi)s}{M + (1 - \chi)s} \quad (\text{III, 16})$$

avec $\lim_{s \rightarrow 0} \delta = 1$

Développant $G(s)$ autour de $s = 0$ il vient :

$$G(s) = 1 - \delta s + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{J} \right) (\delta s)^2 - \frac{1}{6} \left(1 + \frac{3}{J} + \frac{2}{J^2} \right) (\delta s)^3 + \frac{1}{24} \left(1 + \frac{6}{J} + \frac{11}{J^2} + \frac{6}{J^3} \right) (\delta s)^4 - \dots \quad (\text{III, 17})$$

Posons $A = \frac{\chi(1 - \chi)}{M}$

$$B = \frac{(1 - \chi)}{M}$$

Alors les puissances successives de δ admettent des développements du type (III, 13) et $G(s)$ peut s'écrire :

$$G(s) = 1 - s + \left[(B - A) + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{J} \right) \right] s^2 - \left[B(B - A) + \left(1 + \frac{1}{J} \right) (B - A) + \frac{1}{6} \left(1 + \frac{3}{J} + \frac{2}{J^2} \right) \right] s^3 + \left[B^2(B - A) + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{J} \right) (B - A)(3B - A) + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{3}{J} + \frac{2}{J^2} \right) (B - A) + \frac{1}{24} \left(1 + \frac{6}{J} + \frac{11}{J^2} + \frac{6}{J^3} \right) \right] s^4 + \dots \quad (\text{III, 18})$$

Compte tenu de la relation (III, 6) on peut déduire de la relation (III, 18) les moments centres autour de l'origine de la distribution. Les relations (III, 8) permettent d'expliciter les moments centres autour de la moyenne sous la forme :

$$\begin{aligned} v_1 &= 1 \\ v_2 &= 2(B - A) + \frac{1}{J} \\ v_3 &= 6B(B - A) + \frac{6}{J}(B - A) + \frac{2}{J^2} \end{aligned} \quad (\text{III, 19})$$

$$\gamma_2 v_2^2 = 24B^2(B - A) + \frac{12}{J} (B - A)(3B - A) + \frac{24}{J^2} (B - A) + \frac{6}{J^3}$$

Remplaçant A et B par leurs valeurs dans (III, 19) il vient :

$$v_1 = 1$$

$$v_2 = \frac{1}{J} + 2 \frac{(1 - \chi)^2}{M}$$

$$v_3 = \frac{2}{J^2} + \frac{6}{MJ} (1 - \chi)^2 + \frac{6}{M^2} (1 - \chi)^3 \quad (\text{III, 20})$$

$$\gamma_2 v_2^2 = \frac{6}{J^3} + \frac{24}{J^2} \frac{(1 - \chi)^2}{M} + \frac{12}{J} \frac{(3 - \chi)(1 - \chi)^3}{M^2} + 24 \frac{(1 - \chi)^4}{M^3}$$

Le passage à la limite dans les expression (III, 20) fournit les moments relatifs aux modèles P.E et M.C.

ANNEXE IV

JUSTIFICATION THEORIQUE DE LA METHODE DES DEUX INJECTIONS

Le schéma du système est représenté sur la figure (A IV, 1). Pour obtenir une démonstration très générale, nous travaillerons sur les équations du modèle P.D.E.

Nous affectons des indices 0, 1, 2 les concentrations dans les différentes sections. Le gaz est supposé s'écouler à la vitesse u_1 à travers la section A_{d1} dans la zone arrosée de la colonne tandis qu'il s'écoule avec la vitesse u_2 à travers la section A_{d2} dans la zone sèche ; $A_{s,1}$ et $A_{s,2}$ sont les sections complémentaires correspondant à la fraction stagnante. Nous supposerons également l'injection quelconque dans le temps, mais localisée dans l'espace en $z = -z_1$, c'est-à-dire qu'elle est de la forme : $\delta(z + z_1) I(t)$, $I(t)$ étant le flux molaire de traceur à travers la section d'injection.

Les autres notations, avec les indices adéquats sont celles du chapitre IV.

Nous pouvons écrire les équations de bilan de matière suivantes :

$$\left. \begin{aligned}
 u_1 \frac{\partial c_{d,0}}{\partial z} + \frac{K_1 S_1}{A_{d1}} (c_{d,0} - c_{s,0}) + \frac{\partial c_{d0}}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 c_{d0}}{\partial z^2} + \delta(z + z_1) I(t) \\
 \frac{K_1 S_1}{A_{s1}} (c_{s0} - c_{d0}) + \frac{\partial c_{s0}}{\partial t} &= 0
 \end{aligned} \right\} z \leq 0$$

$$\left. \begin{aligned}
 u_1 \frac{\partial c_{d1}}{\partial z} + \frac{K_1 S_1}{A_{d1}} (c_{d,1} - c_{s,1}) + \frac{\partial c_{d1}}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 c_{d1}}{\partial z^2} \\
 \frac{K_1 S_1}{A_{s1}} (c_{s1} - c_{d1}) + \frac{\partial c_{s,1}}{\partial t} &= 0
 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} 0 \leq z \leq z_1 \\ \text{(IV, 1)} \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned}
 u_2 \frac{\partial c_{d2}}{\partial z} + \frac{K_2 S_2}{A_{d2}} (c_{d2} - c_{s2}) + \frac{\partial c_{d2}}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 c_{d2}}{\partial z^2} \\
 \frac{K_2 S_2}{A_{s2}} (c_{s2} - c_{d2}) + \frac{\partial c_{s2}}{\partial t} &= 0
 \end{aligned} \right\} z \geq z_1$$

avec les conditions initiales :

$$i = 0, 1, 2 \quad c_{di} = c_{Si} = 0 \text{ pour } t \leq 0$$

et les conditions limites (conditions de DANCKWERTS), généralement utilisées par les auteurs [1 - 6]

$$c_{do}(-\infty) \text{ fini}$$

$$c_{do}(0^-) = c_{dl}(0^+) \quad (\text{IV, 2})$$

$$u_1 c_{do}(0^-) - D_1 \left(\frac{\partial c_{do}}{\partial z} \right)_0^- = u_1 c_{dl}(0^+) - D_1 \left(\frac{\partial c_{dl}}{\partial z} \right)_0^+$$

$$c_{dl}(z_1^-) = c_{d2}(z_1^+)$$

$$u_1 A_{dl} c_{dl}(z_1^-) - A_{dl} D_1 \left(\frac{\partial c_{dl}}{\partial z} \right)_{z_1^-} = u_2 A_{d2} c_{d2}(z_1^+) - A_{d2} D_2 \left(\frac{\partial c_{d2}}{\partial z} \right)_{z_1^+} \quad (\text{IV, 3})$$

$$c_{d2}(+\infty) \text{ fini}$$

Remarquons que la continuité du flux de matière à $z = z_1$

impose :

$$u_1 A_{dl} = u_2 A_{d2} \quad (\text{IV, 4})$$

Z étant la distance qui sépare les deux injections, nous réduisons les variables de la manière suivante :

$$i = 1, 2 \quad \varphi_i = \frac{A_{di}}{A_{di} + A_{Si}}, \quad N_i = \frac{K_i S_i}{u_i A_{di}} Z, \quad P_i = \frac{u_i Z}{D_i}$$

$$x = \frac{z}{Z}, \quad \theta = \frac{t}{\tau} = \frac{u_1 A_{dl}}{(A_{dl} + A_{S1}) Z} \cdot t$$

$$C = \frac{c}{c_0}, \quad c_0 = \frac{n}{(A_{dl} + A_{S1}) Z}$$

$$n = \delta(z + z_i) \int_0^\infty I(t) dt$$

Compte tenu de cette réduction et des relations (IV, 2 et (IV, 4), l'application de la transformation de Laplace au système (IV, 1) fournit :

$$-\frac{1}{P_1} \frac{d^2 \bar{C}_{do}}{dx^2} + \frac{d \bar{C}_{do}}{dx} + N_1 (\bar{C}_{do} - \bar{C}_{So}) + \varphi_1 s \bar{C}_{do} = \bar{J} \delta(x + x_i)$$

$$N_1 (\bar{C}_{So} - \bar{C}_{do}) + (1 - \varphi_1) s \bar{C}_{So} = 0$$

$$i = 1, 2 \quad - \frac{1}{P_i} \frac{d^2 \bar{C}_{di}}{dx^2} + \frac{d\bar{C}_{di}}{dx} + N_i (\bar{C}_{Si} - \bar{C}_{di}) + (1 - \varphi_i) s \bar{C}_{Si} = 0 \quad (\text{IV}, 5)$$

Eliminant les concentrations des fractions stagnantes nous obtenons finalement le système suivant :

$$- \frac{1}{P_1} \frac{d^2 \bar{C}_{do}}{dx^2} + \frac{d\bar{C}_{do}}{dx} + \alpha_1 s \bar{C}_{do} = \bar{J} \delta(x + x_i) \quad (\text{IV}, 6)$$

$$i = 1, 2 \quad - \frac{1}{P_i} \frac{d^2 \bar{C}_{di}}{dx^2} + \frac{d\bar{C}_{di}}{dx} + \alpha_i s \bar{C}_{di} = 0 \quad (\text{IV}, 7)$$

$$\alpha_i = \frac{N_i + \varphi_i (1 - \varphi_i) s}{N_i + (1 - \varphi_i) s} \quad (\text{IV}, 8)$$

$$\bar{C}_{do}(-\infty) \text{ fini} \quad (\text{IV}, 9)$$

$$\bar{C}_{do}(0^-) = \bar{C}_{d1}(0^+) \quad (\text{IV}, 10)$$

$$\left(\frac{d\bar{C}_{do}}{dx} \right)_{0^-} = \left(\frac{d\bar{C}_{d1}}{dx} \right)_{0^+} \quad (\text{IV}, 11)$$

$$\bar{C}_{d1}(x_{1-}) = \bar{C}_{d2}(x_{1+}) \quad (\text{IV}, 12)$$

$$- \frac{1}{P_1} \left(\frac{d\bar{C}_{d1}}{dx} \right)_{x^-} = - \frac{1}{P_2} \left(\frac{d\bar{C}_{d2}}{dx} \right)_{x^+} \quad (\text{IV}, 13)$$

$$\bar{C}_{d2}(+\infty) \text{ fini} \quad (\text{IV}, 14)$$

Solutions générales du système

Nous posons pour $i = 1, 2$

$$a_i = \frac{1}{4} + \frac{\alpha_i s}{P_i}$$

$$a_i = \frac{P_i}{2} (1 + 2q_i)$$

$$\bar{a}_i = \frac{P_i}{2} (1 - 2q_i)$$

La solution générale de l'équation (IV, 6) est alors de la forme :

$$\bar{C}_{do} = \lambda_0 e^{a_1 x} + \mu_0 e^{\bar{a}_1 x} + \varphi(x, x_i)$$

λ_0 , μ_0 sont des constantes et $\varphi(x, x_i)$ est une solution particulière de (IV, 6) correspondant au terme de source et que nous poserons égal à $\chi(x) U(x + x_i)$. Reportant $\varphi(x, x_i)$ dans (IV, 6) il vient :

$$\left(-\frac{1}{P_1} \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{df}{dx} + \alpha_1 s f\right) U(x + x_i) + \left(-\frac{1}{P_1} \frac{df}{dx} + f\right) \delta(x + x_i) = \bar{J} \delta(x + x_i) \quad (\text{IV, 15})$$

La condition pour $U(x + x_i) \neq 0$ est fournie par :

$$-\frac{1}{P_1} \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{df}{dx} + \alpha_1 s f = 0$$

$$\text{Soit } f = \lambda e^{a_1 x} + \mu e^{\bar{a}_1 x}$$

D'autre part, pour $x + x_i = 0$ nous devons avoir :

$$f(-x_i) = 0$$

$$-\frac{1}{P_1} \left(\frac{df}{dx}\right)_{-x_i} = \bar{J}$$

$$\text{Soit } \lambda = -\frac{\bar{J}}{2q_1} e^{a_1 x_i} \text{ et } \mu = \frac{\bar{J}}{2q_1} e^{\bar{a}_1 x_i}$$

Finalement, compte tenu de ce qui précède et de la condition

(IV, 9) :

$$\bar{C}_{do} = -\frac{U(x + x_i)}{2q_1} \bar{J} \left[e^{a_1(x+x_i)} - e^{\bar{a}_1(x+x_i)} \right] + \lambda_0 e^{a_1 x} \quad (\text{IV, 16})$$

De même, compte tenu de la condition (IV, 14) :

$$\bar{C}_{d1} = \lambda_1 e^{a_1 x} + \mu_1 e^{\bar{a}_1 x} \quad (\text{IV, 17})$$

$$\bar{C}_{d2} = \mu_2 e^{\bar{a}_2 x} \quad (\text{IV, 18})$$

Expression des conditions de DANCKWERTS

L'expression des conditions (IV, 10 - IV, 13) fournit le système de Cramer suivant en λ_0 , λ_1 , μ_1 et μ_2 :

$$(\text{IV, 19}) \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 \\ a_1 & -a_1 & -\bar{a}_1 & 0 \\ 0 & e^{a_1 x_1} & e^{\bar{a}_1 x_1} & -e^{\bar{a}_2 x_1} \\ 0 & \left(\frac{1}{2} + q_1\right) e^{a_1 x_1} & \left(\frac{1}{2} - q_1\right) e^{\bar{a}_1 x_1} & -\left(\frac{1}{2} - q_2\right) e^{\bar{a}_2 x_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_0 \\ \lambda_1 \\ \mu_1 \\ \mu_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\bar{J}}{2q_1} (e^{a_1 x_i} - e^{\bar{a}_1 x_i}) \\ \frac{\bar{J}}{2q_1} (a_1 e^{a_1 x_i} - \bar{a}_1 e^{\bar{a}_1 x_i}) \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

La solution en μ_2 de ce système est :

$$\mu_2 = \frac{\bar{J}}{q_1 + q_2} e^{\bar{a}_1 x_i} e^{(\bar{a}_1 - \bar{a}_2) x_1} \quad (\text{IV, 20})$$

Compte tenu de (IV, 18) :

$$\bar{C}_{d2} = \frac{\bar{J}}{q_1 + q_2} e^{\bar{a}_1 (x_i + x_1)} \cdot e^{\bar{a}_2 (x - x_1)} \quad (\text{IV, 21})$$

Il s'agit d'appliquer (IV, 21) à notre cas particulier

On mesure pour les deux injections $\bar{C}_{d2}(x_2)$

$$\text{- injection basse : } x_2 = \frac{Z_2 + Z_1}{Z}$$

$$x_1 = \frac{Z_1}{Z}$$

$$\text{- injection haute : } x'_2 = \frac{Z_2 + Z_1 - Z}{Z} = x_2 - 1$$

$$x'_1 = \frac{Z_1 - Z}{Z} = x_1 - 1$$

La fonction de transfert que l'on calcule expérimentalement est donc :

$$E(s) = \frac{\bar{C}_{d2}(x_2)}{\bar{C}_{d2}(x_2-1)} = \frac{e^{\bar{a}_1 x_1} e^{\bar{a}_2 (x_2 - x_1)}}{e^{\bar{a}_1 (x_1-1)} e^{\bar{a}_2 (x_2 - x_1)}}$$

Soit $E(s) = e^{\bar{a}_1} \quad (\text{IV, 22})$

Il y a identité entre (IV, 22) et l'équation (5) du chapitre IV, c'est-à-dire que l'on mesure bien la fonction de transfert en milieu doublement illimité de la partie de la colonne située entre les deux injections.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE IV

- [1] DANCKWERTS P.V., Chem. Eng. Sci., 2, 1953, 1.
- [2] WEHNER J.F. et WILHELM R.H., Chem. Eng. Sci., 6, 1956, 89.
- [3] VAN DER LAAN E. Th., Chem. Eng. Sci., 7, 1958, 187.
- [4] BISCHOFF K.B. et LEVENSPIEL O., Chem. Eng. Sci., 17, 1962, 245.
- [5] VAN CAUWENBERGHE A.R., Chem. Eng. Sci., 21, 1966, 203.
- [6] SCHENK J., Chem. Eng. Sci., 22, 1967, 1525.

CONCLUSIONS GENERALES

L'étude de la distribution des temps de séjour dans la phase gazeuse des colonnes à garnissage arrosé, fonctionnant à contre-courant, nous a amenés à concevoir une méthode expérimentale originale, dérivée de la méthode des deux mesures de ARIS, et consistant à effectuer deux injections identiques et une seule mesure. D'une manière générale, cette méthode sera susceptible de s'appliquer lorsque des problèmes d'analyse se poseront pour des écoulements diphasés.

Bien que nous ayons pu établir, à partir du modèle Piston-Diffusionnel, une corrélation générale reliant un critère de Bodenstein modifié à la rétention liquide non capillaire, il apparaît que le modèle Piston-Diffusionnel n'est, dans la plupart des cas, qu'une approximation assez grossière de l'écoulement réel du gaz dans la colonne. Il semble par contre qu'un modèle capacitif, tel que le modèle Piston-Diffusionnel Echangeant de la matière avec des zones stagnantes puisse donner toute satisfaction, tout au moins du point de vue mathématique car aucune information annexe ne permet d'étayer les valeurs optimisées des paramètres de ce modèle. Il reste ultérieurement à vérifier si les paramètres des modèles de distribution des temps de séjour peuvent être considérés comme constants le long d'une colonne donnée. Le délicat problème de l'extrapolation des résultats à des diamètres de garnissage et de colonne différents se pose également. Il semble à l'heure actuelle que ce problème ne puisse être convenablement résolu étant donné le peu de résultat dont on dispose et leur extrême dispersion.

Afin d'obtenir les valeurs des paramètres des modèles de distribution des temps de séjour que nous avons utilisés, nous avons été amenés à adapter une méthode de recherche originale et rapide, qui nous permet d'optimiser ces paramètres sans hypothèses à priori sur leurs valeurs, contrairement aux travaux préalablement effectués par les autres auteurs à l'aide des mêmes modèles d'interprétation. Pour obtenir une plus grande unicité dans les résultats, il serait vraisemblablement profitable de normaliser les techniques de mesure des distributions des temps de séjour ainsi que l'optimisation des paramètres des modèles théoriques.

Nous avons pu également, bien que très qualitativement, mettre en évidence l'influence néfaste de la dispersion axiale dans les deux phases sur le rendement de l'absorption de CO_2 par l'eau pure dans une colonne à garnissage fonctionnant à l'état noyé ou arrosé. Il semble que la dispersion axiale, surtout dans la phase gazeuse de la colonne fonctionnant à l'état noyé, puisse pénaliser assez fortement les performances de l'appareil. Dans le but de poursuivre cette partie de nos travaux, il conviendrait de remplacer le modèle Piston-Diffusionnel utilisé jusqu'ici par un modèle plus complexe représentant mieux les écoulements des deux phases. Il serait également intéressant d'adapter cette étude au cas de l'absorption avec réaction chimique, la dispersion axiale pouvant alors jouer un grand rôle dans le cas de schémas réactionnels complexes où interviennent la notion de sélectivité.

NOM DE L'ETUDIANT : MIDOUX Noël

NATURE de la thèse : Ingénieur-Docteur

Vu, approuvé
et permis d'imprimer
NANCY, le

Le Président du Conseil
de l'Université de NANCY I

J.R. HELLUY

